

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ELETROCATALISADORES DE PLATINA PROMOVIDOS COM NiO APLICADOS
NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

MAURÍCIO CARLOS MORAES

ALEGRE, ES
2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ELETROCATALISADORES DE PLATINA PROMOVIDOS COM NiO APLICADOS
NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

MAURÍCIO CARLOS MORAES

ALEGRE, ES

2018

MAURÍCIO CARLOS MORAES

**ELETROCATALISADORES DE PLATINA PROMOVIDOS COM NiO APLICADOS
NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia Química

Linha de Pesquisa: Materiais, Bioprocessos e Meio Ambiente

Orientador: Prof.^a. Dr.^a Luciene Paula Roberto Profeti

Co-orientador: Prof. Dr. Christiano Jorge Gomes Pinheiro

Co-orientador: Prof. Dr. Demetrius Profeti

ALEGRE - ES

Fevereiro de 2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP) (Biblioteca
Setorial Sul, Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)
Bibliotecário: Felício Gomes Corteletti – CRB-6 ES-000646/O

M827e Moraes, Mauricio Carlos 1991-
Eletrocatalisadores de platina promovidos com NiO aplicados na reação
de oxidação de biocombustíveis / Mauricio Carlos Moraes. – 2018.
56 f. : il.

Orientador: Luciene Paula Roberto Profeti.

Coorientador: Demetrius Profeti.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade
Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias.

1. Células a combustível. 2. Catalisadores. 3. Biomassa. I. Profeti,
Lucieni Paula Roberto. II. Profeti, Demetrius. III. Universidade Federal
do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias. IV.
Título.

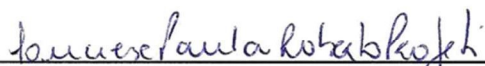
CDU: 66.0

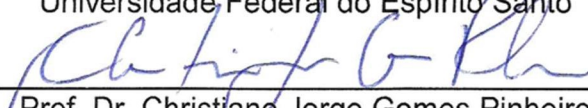
**ELETROCATALISADORES DE PLATINA PROMOVIDOS COM NiO APLICADOS
NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS**

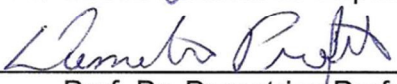
MAURÍCIO CARLOS MORAES

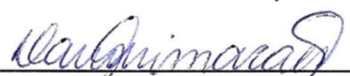
Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias e Engenharias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

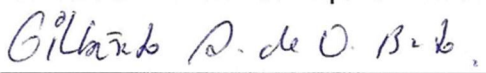
Examinado em 26 de fevereiro de 2018.


Prof.^a. D.Sc.^a. Luciene Paula Roberto Profeti
Universidade Federal do Espírito Santo


Prof. Dr. Christiano Jorge Gomes Pinheiro
Universidade Federal do Espírito Santo


Prof. Dr. Demetrius Profeti
Universidade Federal do Espírito Santo


Prof.^a. Dr.^a. Damaris Guimarães
Universidade Federal do Espírito Santo


Prof. Dr. Gilberto Augusto De Oliveira Brito
Universidade Federal do Espírito Santo

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, meu irmão
e a minha noiva*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Profª. Dra. Luciene P. R. Profeti pela dedicada orientação e pela compreensão e paciência nos momentos difíceis.

Agradecer a minha família que me deu força nos momentos difíceis, e a DEUS que tudo iniciou e que continua a criar no nosso Universo.

Aos meus pais João Batista e Maria Aparecida, que sempre estiveram ao meu lado me apoiando integralmente no dia a dia. Ao meu irmão Eduardo, pelo carinho e estímulo durante o caminhar. A minha noiva Larissa, por sempre estar ao meu lado, dando o apoio e carinho necessário para vencer cada dificuldade. Ao meu segundo irmão Gustavo, um amigo fiel.

A FAPES pelo apoio financeiro, o qual contribui para o sucesso desse trabalho.

E finalmente a todos os professores que me ensinaram e auxiliaram nesta parte da minha vida. E em especial ao Profº. Dr. Demetrius e Profª. Dra. Luciene que me ensinaram e ajudaram em momentos importantes, momentos de dúvidas, e no cotidiano, e principalmente pela amizade.

RESUMO

MORAES, Maurício Carlos. **Eletrocatalisadores de Platina promovidos com NiO aplicados na reação de oxidação de biocombustíveis**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES. Orientador(a): Luciene Paula Roberto Profeti. Coorientador(es): Christiano Jorge Gomes Pinheiro e Demetrius Profeti.

A energia renovável é fundamental para suprir novas tecnologias, e uma alternativa promissora para gerar energia limpa seria a célula a combustível (FC), a qual produz energia elétrica com redução de poluentes, e com o uso de combustíveis provenientes da biomassa, torna-se uma fonte de energia sustentável. Entretanto, é necessário minimizar o custo de produção e facilitar o abastecimento de FC's para possibilitar a aplicação em larga escala. Dentro desse contexto, foram preparados catalisadores compostos por Pt e NiO, os quais foram caracterizados por Difração de Raio-X, Espectroscopia de Energia Dispersiva e Microscopia Eletrônica de Varredura. Os catalisadores apresentaram aspecto de barro rachado, distribuição homogênea na superfície e concentrações próximas às nominais. Observou-se ainda, uma relação direta entre o tamanho dos cristalitos e a concentração de Pt. Além disso, não houve formação de liga metálica entre Ni e Pt, visto que não foram identificadas alterações nos parâmetros de rede da platina (*cfc*). A caracterização quanto ao comportamento eletrocatalítico da oxidação de glicerol nos eletrodos $Pt_xNi_{(1-x)}O_y/Ti$ foi investigado em meio alcalino. Os catalisadores foram preparados por decomposição térmica de precursores poliméricos em diferentes composições metálicas com alta área de superfície eletroquímica. Os resultados da voltametria cíclica e cronoamperometria mostraram que as densidades de corrente de oxidação de glicerol para eletrodos mistos eram maiores que as obtidas para eletrodos contendo apenas Pt em valores de potenciais baixos. Além disso, a mudança do potencial de início da oxidação de glicerol em direção a valores menos positivos também foi registrada, mostrando uma oxidação facilitada com esses materiais em comparação com Pt. Os eletrodos que se destacaram são $Pt_{0,8}Ni_{0,2}O_y/Ti$ e $Pt_{0,9}Ni_{0,1}O_y/Ti$ por apresentar a eletroatividade mais alta e a maior eficiência, respectivamente.

Palavras-chave: Célula a Combustível, Catalisadores, Biomassa.

ABSTRACT

MORAES, Maurício Carlos. **Platinum electrocatalysts promoted with NiO applied in the oxidation reaction of biofuels**. 2018. Dissertation. (Master degree in Chemical Engineering) – Federal University of Espírito Santo, Alegre, ES. Adviser: Luciene Paula Roberto Profeti. Co-adviser(s): Christiano Jorge Gomes Pinheiro e Demetrius Profeti.

Renewable energy is key to supplying new technologies, and a promising alternative to generate clean energy would be the fuel cell (FC), which produces electricity with reduction of pollutants, and with the use of biomass fuels, it becomes a sustainable source of energy. However, it is necessary to minimize the cost of production and to facilitate the supply of FCs to enable the large-scale application. In this context, catalysts composed of Pt and NiO were prepared, which were characterized by X-ray Diffraction, Dispersive Energy Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy. The catalysts had a cracked-mud look, homogeneous distribution on the surface and concentrations close to the nominal ones. A direct relationship between crystallite size and Pt concentration was also observed. In addition, there was no alloying between Ni and Pt, since no changes were detected in platinum network parameters (fcc). The characterization of the electrocatalytic behavior of glycerol oxidation in $\text{Pt}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_y/\text{Ti}$ electrodes was investigated in alkaline medium. The catalysts were prepared by thermal decomposition of polymer precursors in different metal compositions with high electrochemical surface area. The results of cyclic voltammetry and chronoamperometry showed that glycerol oxidation current densities for mixed electrodes were higher than those obtained for electrodes containing only Pt at low potential values. In addition, the change in the onset potential of glycerol oxidation towards less positive values was also recorded, showing a facilitated oxidation with these materials compared to Pt. The electrodes that stand out are $\text{Pt}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_y/\text{Ti}$ and $\text{Pt}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_y/\text{Ti}$ because they have the highest electroactivity and the highest efficiency, respectively.

Keywords: Fuel Cell, Catalysts, Biomass.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 - Eletrocatalisador preparado por pincelamento de resina sobre uma superfície de titânio (2 cm^2) e tratamento térmico.....	20
Figura 2 - Micrografias obtidas por MEV, para os eletrodos (a) $\text{Pt}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_y$ (b) $\text{Pt}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_y$ (c) $\text{Pt}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_y$ (d) $\text{Pt}_{1,0}\text{Ni}_{0,0}\text{O}_y$ em aproximação de 600x.....	22
Figura 3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) realizada para o eletrodo $\text{Pt}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_y$ com superfície metalizada por Ouro, evidenciando os sólidos de altíssima concentração de Platina.....	24
Figura 4 - Mapeamento atômico obtido por EDX para o catalisador $\text{Pt}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_y$	25
Figura 5 - Difrátogramas de raios-X para os catalisadores $\text{Pt}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_y$	26
Figura 6 - Áreas determinadas por picos de dessorção de H em função da porcentagem de Pt obtidas para os eletrodos binários.....	29
Figura 7 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de $\text{Pt}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_y/\text{Ti}$, em meio de NaOH $1,0\text{ mol L}^{-1}$ a (---) 5, (---) 10, (---) 20, (---) 30, (---) 50, (---) 100, (---) 150 e (---) 200 mV s^{-1}	30
Figura 8 - Gráfico de corrente capacitiva em função de velocidade de varredura, obtida no potencial de 500 mV (ERH), para o eletrodo contendo $\text{Pt}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_y/\text{Ti}$	31
Figura 9 - Voltamograma cíclico com eletrodo de NiO, em eletrólito suporte de NaOH $1,0\text{ mol L}^{-1}$ em 20 mV s^{-1}	32
Figura 10 - Voltamogramas Cíclicos do eletrodo de $\text{Pt}_{0,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_y/\text{Ti}$ em meio de NaOH $1,0\text{ mol L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1}	33
Figura 11 - Voltamograma cíclico do eletrodo $\text{Pt}_{1,0}\text{Ni}_{0,0}\text{O}_y/\text{Ti}$ em eletrólito suporte de NaOH $1,0\text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1}	34
Figura 12 - Voltamogramas cíclicos com eletrodos mistos em eletrólito suporte de NaOH $1,0\text{ mol L}^{-1}$ em 10 mV s^{-1}	35
Figura 13 - Voltamograma cíclico com eletrodos mistos de Pt e NiO em eletrólito suporte de NaOH $1,0\text{ mol L}^{-1}$ em 10 mV s^{-1}	36
Figura 14 - Voltamogramas cíclicos a 10 mV s^{-1} em solução de NaOH $1,0\text{ mol L}^{-1}$ dos eletrodos contendo binários.....	37
Figura 15 - Voltamograma cíclico do eletrodo $\text{Pt}_{0,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_y/\text{Ti}$ em meio de NaOH $1,0\text{ mol L}^{-1}$ na presença e na ausência de glicerol $1,0\text{ mol L}^{-1}$, a 10 mV s^{-1}	38

Figura 16 - Voltamograma cíclico do eletrodo de $\text{Pt}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_y/\text{Ti}$ em meio de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na presença e na ausência de glicerol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a 10 mV s^{-1}	39
Figura 17 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos binários em meio de glicerol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a 10 mV s^{-1}	40
Figura 18 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos mistos em meio de glicerol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a 10 mV s^{-1}	41
Figura 19 - Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol para os eletrodos normalizados pela área de dessorção de Hidrogênio, em potencial constante de 450 mV	42
Figura 20 - Cronoamperograma da oxidação de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol para os eletrodos mistos normalizados pela área de dessorção de Hidrogênio (A) e área geométrica (B) em potencial constante de 600 mV	43
Figura 21 - Gráfico de corrente do último ponto dos cronoamperogramas em função do potencial aplicado na faixa de 400 a 750 mV , por um tempo de 600s	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CA	CRONOAMPEROMETRIA
CFC	CÚBICA DE FACE CENTRADA
CO _{ADS}	MONÓXIDO DE CARBONO ADSORVIDO
DAFC	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DIRETA A ÁLCOOL
DHFC	CÉLULA A COMBUSTÍVEL DIRETA A HIDROGÊNIO
DMFC	CÉLULA A COMBUSTÍVEL DIRETA A METANOL
DRX	DIFRAÇÃO DE RAIO X
EDX	ESPECTROCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X
ERH	ELETRODO REVERSÍVEL DE HIDROGÊNIO
FC'S	CÉLULAS A COMBUSTÍVEL
MET	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO
MEV	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
NaBH ₄	BOROHIDRETO DE SÓDIO
NaOH	HIDRÓXIDO DE SÓDIO
NI	NÍQUEL
NIO	ÓXIDO DE NÍQUEL
NPPD	NANOPOROSO DE PALÁDIO
PDF	POWDER DIFFRACTION FILE
Pt	PLATINA
ROE	REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO ETANOL
ROM	REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DE METANOL
VC	VOLTAMETRIA CÍCLICA
XPS	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIO X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3	OBJETIVO	17
3.1.	Objetivo Geral.....	17
3.2.	Objetivos Específicos	17
4	METODOLOGIA	18
4.1.	Preparação das soluções precursoras	18
4.1.1.	Preparação das resinas precursoras de Níquel e Platina.....	18
4.1.2.	Padronização das resinas precursoras de Níquel e Platina	18
4.2.	Preparação dos catalisadores	19
4.3.	Preparação dos eletrodos para estudos de oxidação das moléculas orgânicas em meia célula	19
4.4.	Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	20
4.5.	Caracterização e avaliação das atividades dos catalisadores.....	21
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	22
5.1.	Caracterização (<i>ex situ</i>) dos catalisadores $Pt_xNi_{1-x}O_y$	22
5.1.1.	Análise da Morfologia e Composição	22
5.1.2.	Análise da Estrutura	25
5.2.	Determinação da área relativa aos picos de dessorção de Hidrogênio	28
5.3.	Determinação do Fator de Rugosidade	30
5.4.	Caracterização eletroquímica	31
5.4.1.	Comportamento voltamétrico do eletrodo NiO em meio básico.....	31
5.4.2.	Comportamento eletroquímico do eletrodo de Pt	34
5.4.3.	Comportamento voltamétrico dos eletrodos de $Pt_{(x)}Ni_{(1-x)}O_y/Ti$ em meio alcalino	35
5.5.	Oxidação de glicerol	37
5.5.1.	Oxidação do glicerol por voltametria cíclica.....	38
5.5.1.1.	Oxidação do glicerol utilizando o eletrodo de $Pt_{0,0}Ni_{1,0}O_y/Ti$	38
5.5.1.2.	Oxidação de glicerol utilizando os eletrodos binários	38
5.5.2.	Oxidação do glicerol por cronoamperometria	41
5.5.2.1.	Comparação Cronoamperométrica Pt e PtNiO.....	44
6	CONCLUSÕES.....	46
7	REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

Hoje em dia, o uso industrial de matéria-prima de origem renovável é essencial para o desenvolvimento sustentável da sociedade moderna, a qual demanda o equilíbrio entre o aumento da produtividade e a diminuição da poluição ambiental. Portanto, muitos esforços foram feitos na área de produção de biocombustíveis para substituir os combustíveis fósseis, a fim de reduzir os custos do processo e minimizar os impactos ambientais. Nesse sentido, o aumento na produção de biodiesel tem atraído grande atenção, visto que somente no Brasil foram vendidos 2.917.488 m³ em 2013 o que corresponde a 2,1% do volume de combustíveis destilados de petróleo vendidos nesse ano (DA ROCHA; DOS ANJOS; DE ANDRADE, 2015). Além da crescente produção, esse combustível se destaca por ser de baixa toxicidade e renovável.

O biodiesel é geralmente produzido a partir de óleos vegetais pela transesterificação de triglicerídeos com álcoois (metanol ou etanol) na presença de catalisadores (RAMACHANDRAN *et al.*, 2013). Essa reação produz como principal coproduto o glicerol (1 kg por 10 kg de biodiesel), que pode ser utilizado pelas indústrias farmacêutica, cosmética, agrícola e alimentar (KISS; IGNAT, 2012).

Apesar do crescimento da indústria de biodiesel ter gerado uma enorme quantidade de glicerol, a demanda atual de glicerol não está aumentando na mesma velocidade. Assim, o uso de glicerol como recurso para a fabricação de produtos químicos de alto valor agregado torna-se economicamente e ambientalmente importante. Uma alternativa para valorizar a molécula de glicerol é sua oxidação, originando compostos oxigenados mais valiosos, como dihidroxiacetona, ácido tartrônico, ácido mesoxálico, ácido β -hidroxipirúvico, ácido glicólico e outros (SIMÕES; BARATON; COUTANCEAU, 2010).

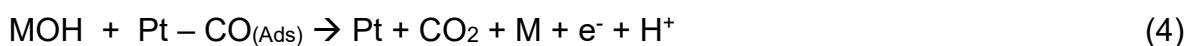
O uso de glicerol em dispositivos de células a combustível (FC's) pode ser uma alternativa sustentável para geração de energia, devido à alta densidade energética (6,26 kWh L⁻¹), menor toxicidade, baixa volatilidade, facilidade de armazenamento, transporte e manuseio (ISHIYAMA *et al.*, 2013; XUAN *et al.*, 2009). Uma célula a combustível direta a álcool (DAFC) é uma tecnologia de conversão de energia eficaz para gerar eletricidade a partir da oxidação de várias moléculas orgânicas, incluindo o glicerol (DO VALLE *et al.*, 2015; QI *et al.*, 2016; REZAEI *et al.*, 2016). Essa molécula é o álcool trihídrico mais simples e sua eletro-oxidação completa produz 14 mols de

elétrons por mol de glicerol, como mostrado a seguir (SIMÕES; BARATON; COUTANCEAU, 2010, LEE *et al.*, 2012).



É geralmente aceito que os catalisadores à base de platina (Pt) possuem uma melhor atividade eletrocatalítica para a oxidação de álcoois. No entanto, a cinética de eletro-oxidação lenta e a limitada capacidade dos catalisadores para romper as ligações C-C causam perda de atividade, principalmente devido à forte adsorção de monóxido de carbono (CO_{ads}) na superfície do catalisador (ANTOLINI; GONZALEZ, 2010).

Os catalisadores bimetálicos demonstraram melhorar a oxidação de álcool e evitar a desativação do catalisador pelo efeito do mecanismo bifuncional (IWASITA, 2002). Neste último, é proposto que as moléculas de álcool sejam adsorvidas e desidrogenadas nos sítios de Pt, momento no qual o produto intermediário CO se adsorve fortemente a Pt bloqueando os sítios ativos (equação 2), enquanto que o metal promotor atua como um doador de espécies oxigenadas (equação 3), proporcionando a oxidação de CO_{ads} em baixos potenciais anódicos (equação 4). É conhecido que catalisadores de Pt promovidos por óxidos de metais podem exibir alta atividade para a eletro-oxidação de álcool, porque as espécies hidroxilas (OH^-), facilmente formadas na superfície dos óxidos metálicos, podem oxidar as espécies de CO_{ads} e/ou intermediários em potenciais inferiores, liberando assim, os sítios ativos (LASCH *et al.*, 2002; PROFETI *et al.*, 2006; PROFETI, L.; PROFETI, D.; OLIVI, 2009; SUFFREDINI *et al.*, 2004; YANG *et al.*, 2005; ANTOLINI *et al.*, 2006; WASZCZUK, *et al.*, 2002).



Em muitos casos, a utilização de óxido de níquel como cocatalisador tem melhorado a atividade e estabilidade dos catalisadores à base de Pt, principalmente em meios fortemente alcalinos (EL-NAGAR *et al.*, 2013; KIM *et al.*, 2010; SPINNER; MUSTAIN, 2011). Essa característica pode ser atribuída à capacidade do óxido de níquel para formar diferentes espécies oxigenadas, tais como NiOOH e $\text{Ni}(\text{OH})_2$, por meio de eletroadsorção em soluções alcalinas (ALSABET; GRDEN; JERKIEWICZ, 2011). De acordo com Lyalin e Petrosyan (LYALIN; PETROSYAN, 2010), essas espécies de níquel em meio alcalino podem oxidar de maneira eficiente diversos álcoois, formando

aldeídos e ácidos carboxílicos. Por meio de estudos empregando diferentes catalisadores de PtNi, alguns autores concluem que esses materiais são promissores para aplicação em DAFC, operando principalmente com metanol e etanol (AMIN *et al.*, 2012; HASAN; NEWCOMB; RAZEED, 2012; KIM *et al.*, 2010; XIONG *et al.*, 2013). Além da composição superficial, o tamanho da partícula e a área de superfície ativa influenciam diretamente no desempenho do catalisador. Tais parâmetros podem ser definidos pelo método de preparação desses materiais. Geralmente, os catalisadores de óxidos de metais são preparados por decomposição térmica de sais inorgânicos metálicos (cloretos e nitratos). No entanto, esse método produz filmes com composições finais imprevisíveis, por isso é difícil de reproduzir. Além disso, os metais são pouco dispersos na superfície, gerando aglomerados metálicos e formando partículas maiores (COMNINELLIS; VERCESI, 1991). Essa limitação pode ser contornada utilizando o método de decomposição térmica dos precursores poliméricos, que é um dos métodos de preparação mais adequados para sintetizar catalisadores com partículas de metal bem dispersas e com elevada área superficial (DO VALLE *et al.*, 2015; PROFETI *et al.*, 2006; PROFETI, L.; PROFETI, D.; OLIVI, 2009). Nesse método, adiciona-se um polihidroxialcool a uma solução contendo metais distribuídos homogeneamente, obtida pela dissolução dos sais metálicos num ácido hidrocarboxílico. O polihidroxialcool, sob aquecimento e em meio ácido, na presença de cátions metálicos sofre uma reação de poliesterificação (PROFETI, L.; PROFETI, D.; OLIVI, 2009).

Alguns trabalhos na literatura relataram o uso do NiO como cocatalisador de Pt para a oxidação anódica de metanol e etanol (ALSABET; GRDEN; JERKIEWICZ, 2011; AMIN *et al.*, 2012; HASAN; NEWCOMB; RAZEED, 2012; KIM *et al.*, 2010; LYALIN; PETROSYAN, 2010; XIONG *et al.*, 2013;), mas a aplicação desse material como catalisador da reação de oxidação de glicerol ainda foi pouco explorada. Até o presente momento, não há trabalhos sobre o uso de precursores poliméricos para sintetizar eletrodos Pt-NiO/Ti aplicados na eletro-oxidação do glicerol. Nesse estudo, os catalisadores Pt-NiO/Ti, com diferentes adições de NiO, foram preparados por decomposição térmica de precursores poliméricos e sua atividade catalítica para a eletro-oxidação de glicerol foi investigada por voltametria cíclica (VC) e técnicas de cronoamperometria (CA) em meio alcalino.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A evolução da sociedade no setor energético foi sustentada pelo petróleo, desse modo, todo o sistema de distribuição e utilização de combustíveis foi moldado em função de seus derivados. Durante muitos anos, a aquisição de novas fontes de energia não se mostrou necessária, diante da crescente produção do petróleo e o baixo custo de seus derivados, assim como o advento de motores a combustão mais eficientes e duráveis. Entretanto, na década de 70, a crise do petróleo e a crescente preocupação ambiental, deram origem aos seguintes questionamentos: quais danos ambientais, sociais e econômicos o petróleo pode gerar? Por quanto tempo teremos esse combustível?

Diante desses questionamentos, surgiram novas pesquisas visando ao combate da dependência energética gerada pelo petróleo. Nesse cenário, a comunidade científica intensificou as buscas por novas fontes de energias, e, assim, desenvolveram-se os setores de energia eólica, solar, biogás, biocombustíveis, dentre outros.

Dentre essas novas fontes, o uso de biocombustíveis tem por principal vantagem sua obtenção a partir de matéria prima oriunda de diversas culturas, possibilitando fácil implementação independentemente da localidade. Acrescenta-se ainda que o sistema já existente para a distribuição de derivados de petróleo seria simplesmente adaptado. Além disso, a FC surge como proposta inovadora, pois é capaz de unir o uso de biocombustíveis ao motor elétrico, ou seja, a FC fornecerá energia limpa que será utilizada pelo motor elétrico, o qual apresenta alto desempenho e pouquíssimas perdas de energia, tornando-se um sistema promissor e uma das principais escolhas para substituir motores a combustão.

Entretanto, desde o início dos estudos até a inserção das FC's no mercado, existem algumas limitações quanto à escolha de matérias e combustíveis. Em outras palavras, as FC's são dispositivos excelentes para obtenção de energia, porém apesar da grande eficiência encontrada para célula a combustível direta a hidrogênio (DHFC), tem-se a limitação do transporte e armazenamento, e, no caso da célula a combustível direta a metanol (DMFC), tem-se por principal desvantagem o uso de combustível tóxico e não-renovável (ANTOLINI, 2005b; SIDDIQUI, 2018). Com isso, tendo em vista a facilidade no manuseio e melhores condições ambientais, destacam-se os biocombustíveis (etanol e glicerol), porém ainda é necessário desenvolver catalisadores eficientes. Além disso, independente do combustível, é interessante que

o catalisador apresente baixo custo e viabilidade na produção em larga escala. Por esses motivos, estudos de catalisadores a base de metais não nobres foram ampliados nos últimos anos.

Dentre esses estudos temos o trabalho de Spinner e Mustain (2011), que investigaram o óxido de níquel (NiO) sintetizado por diferentes métodos e foram observadas as diferenças na atividade eletrocatalítica para a reação de oxidação de metanol (ROM) em meio alcalino. Eles afirmam que o NiO apresentou ser um candidato em potencial, visto que atuou como um eletrocatalisador para a ROM em meio alcalino. Como resultado, o catalisador “RT-NaOH-NiO” (RT - Room Temperature) preparado a temperatura ambiente pelo método de precipitação induzida por hidróxido de sódio (NaOH), apresentou facilidade na síntese e mudou as características eletroquímicas do eletrodo, contribuindo para um melhor desempenho e estabilidade. Segundo os autores, essas características se devem ao aumento de porosidade na superfície composta por NiO, proporcionada pelo método de preparação em baixa temperatura (500 °C) de calcinação.

Diante do potencial do eletrocatalisador de NiO estudado por Spinner e Mustain (2011), espera-se que esse material contribua para outros catalisadores constituídos de metais nobres. Algumas pesquisas com o intuito de testar essa possibilidade são mencionadas a seguir para elucidar a contribuição de diferentes adições de Ni e/ou NiO.

No trabalho desenvolvido por QI *et al.* (2011), investigou-se a liga nanocristalina Pd₄₀Ni₆₀ e comprovou-se que ela consiste em um material promissor para eletrocatalise em DAFC. Segundo os autores, a liga Pd₄₀Ni₆₀ apresentou zonas nanocristalinas e amorfas, e com distorção da rede. Por meio das técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria, eles concluíram que a liga nanocristalina Pd₄₀Ni₆₀ tem maior atividade catalítica para eletro-oxidação de metanol e etanol em meio alcalino, pois apresentou maior estabilidade e melhor tolerância ao envenenamento por CO_{ads}, quando comparado ao eletrodo nanoporoso de Paládio (NPPd).

Assim como QI *et al.* (2011), Shen *et al.* (2010) também adicionaram Ni ao Pd e desenvolveram catalisadores de PdNi/C pelo método de redução simultânea, utilizando borohidreto de sódio (NaBH₄) como agente redutor. Em seus estudos, a adição de Níquel (Ni) ao catalisador de Pd/C aumentou a cinética da reação de oxidação de etanol (ROE) em meio alcalino, visto que o catalisador Pd₂Ni₃/C

apresentou uma densidade de corrente de pico de 103 mA cm^{-2} superior ao Pd/C, e menor potencial de início de oxidação. Análises realizadas pelas técnicas de Difração de Raio X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) mostraram que a melhora na atividade catalítica causada pela adição do Ni independe do tamanho das partículas, uma vez que a diferença entre o tamanho médio das partículas do metal é pequena, variando entre 2 a 8 nm para os catalisadores Pd/C e PdNi/C. Tal melhora pode ser explicada pela formação de Ni com diferentes estados de oxidação, os quais se encontram distribuídos uniformemente ao redor do paládio, conforme comprovado pelas análises de Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDX). Os autores inferem ainda que essas espécies geram hidroxila (OH^-) em potenciais inferiores, facilitando a dessorção oxidativa dos produtos intermediários. Shen *et al.* (2010) ainda realizaram análises cronopotenciométricas aplicando densidade de corrente constante de 20 mA cm^{-2} durante um período de 12 h. Esses resultados confirmaram a melhor atividade do catalisador $\text{Pd}_2\text{Ni}_3/\text{C}$, que apresentou maior estabilidade e resistência ao envenenamento quando comparado ao Pd/C.

Nesse contexto, ainda buscando maior eficiência, Zhang *et al.* (2011) utilizando o método de nanocápsulas também desenvolveu eletrodos de $\text{Pd}_x\text{Ni}_y/\text{C}$ e obtiveram catalisadores em escala nanométrica e com alta área superficial eletroquímica. No estudo da oxidação de etanol em meio alcalino, os autores comprovaram que os catalisadores contendo Pd e Ni apresentaram resultados muito superiores ao catalisador contendo apenas Pd, outra característica observada para os eletrodos contendo Ni, foi que esses eletrodos iniciam a oxidação em potenciais inferiores aos catalisadores contendo apenas Pd. A técnica de cronoamperometria foi aplicada pelos autores para estudo do comportamento dos catalisadores ao longo da oxidação e, ao fim do tempo de 10000 s o eletrodo $\text{Pd}_2\text{Ni}_3/\text{C}$ apresentou densidade de corrente de $1,73 \text{ mA mg}^{-1}$, enquanto que para o eletrodo de Pd/C tendeu-se a zero. Em resumo, os autores acreditam que a adição de Ni favoreceu a cinética de oxidação do etanol e ressaltam a importância do método para melhor distribuição do Pd e Ni.

Indícios de melhora na cinética também foi observada por Correa *et al.* (2012), que utilizaram etilenoglicol como agente redutor para preparar eletrodos de Pt-Sn-Ni/C pelo método de impregnação/redução. Segundo eles, esse método garante maior controle na composição dos eletrodos preparados, além disso, os eletrocatalisadores produzidos apresentaram apenas uma fase metálica. Os autores explicam que a adição de Sn e Ni ao catalisador Pt/C diminuiu a resistência à transferência de carga, indicando uma cinética favorável para a eletro-oxidação de etanol, confirmada pelas

maiores densidades de correntes obtidas na VC para PtSnNi/C em comparação ao Pt/C.

Chelaghmia, Nacef e Affoune (2012) obtiveram resultados significativos para catalisadores de Ni e Pt sobre Carbono. Nesse trabalho, os catalisadores foram preparados eletroquimicamente pela redução de sais precursores inorgânicos, com o intuito de estudar a estabilidade, eficiência em ROE em meio alcalino, e mecanismo de reação. Por meio do estudo de estabilidade, os autores afirmam que o catalisador Pt-Ni/C apresentou melhor resultado, devido a influência positiva do Ni na dessorção de CO_{ads} na superfície do material. Nos experimentos realizados por cronoamperometria, foi possível observar que o catalisador contendo Ni apresentou maiores densidades de corrente ao longo de toda a curva, o que foi atribuído à formação da espécie NiOOH . Essa espécie é responsável pelo início da eletro-oxidação do etanol e, no caso do catalisador de Pt-Ni/C, essa espécie é produzida em potenciais inferiores. Dessa forma, conclui-se que essa espécie aumenta a atividade catalítica da Pt para eletro-oxidação do etanol.

O estudo da superfície do suporte foi abordado por Flórez-Montaña *et al.* (2016), que confeccionaram nanodiscos de Ni e Pt sobre óxido de grafeno reduzido (Ni@Pt/RGO), preparados pelo método de substituição galvânica. Esses materiais foram aplicados no estudo de eletro-oxidação de CO e metanol. Inicialmente a análise por meio de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X (XPS) indicou transferência eletrônica do Ni para Pt nos nanodiscos, o que poderia resultar em melhor atividade catalítica proporcionada pelo efeito eletrônico. Além disso, os autores observaram a abundância da espécie Ni(OH)_2 na superfície do suporte de Ni bem como uma quantidade significativa da espécie NiOOH . A presença dessas espécies na superfície indica possível contribuição do mecanismo bifuncional, no qual espécies oxigenadas contribuem na oxidação do CO_{ads} na superfície do catalisador de Pt. Essas características podem ser as principais responsáveis pela boa eficiência encontrada para eletrodos ricos em Ni, visto que o catalisador contendo maior quantidade de Ni iniciou a eletro-oxidação do CO em 0,23 V, além de apresentar o menor potencial de pico (0,42 V). Os autores ainda ressaltam que esse catalisador demonstrou maior eficiência na oxidação do metanol.

Em outro trabalho, Almeida, Kokoh e De Andrade (2011) realizaram estudos de oxidação de etanol em meio ácido com eletrodos formados de Pt, Sn e Ni sobre Carbono. Os autores observaram que o eletrodo contendo Pt e Sn apresentou área inferior ao eletrodo contendo apenas Pt. Entretanto, o eletrodo com Pt e Ni apresentou

aumento de área em relação ao eletrodo Pt, ou seja, a adição do Ni causou alterações positivas no catalisador. Os autores comprovaram com a técnica de voltametria cíclica que o eletrodo misto de Pt, Sn e Ni apresentou maior densidade de corrente para oxidação de etanol quando comparado ao eletrodo de Pt e atribuíram esse aumento na atividade catalítica ao efeito exercido por esse metal por meio do mecanismo bifuncional. Contudo, afirmam que a mudança estrutural foi benéfica para a atividade catalítica das composições.

Ao optar por biocombustíveis, Lee *et al.* (2012) obtiveram bons resultados para catalisadores de Ni e Pt depositados sobre Carbono Vulcan, sintetizados pelo método coloidal. Os autores desenvolveram catalisadores cujas composições nominais de Pt e Ni eram na proporção de 3:1, 2:1, 1:1 e 1:0 em Pt:Ni, com auxílio das caracterizações realizadas por XPS comprovou-se a eficiência do método, visto que as razões atômicas obtidas foram de 3,8 ($\text{Pt}_3\text{Ni}_1/\text{C}$), 2 ($\text{Pt}_2\text{Ni}_1/\text{C}$) e 1,3 ($\text{Pt}_1\text{Ni}_1/\text{C}$). O catalisador $\text{Pt}_2\text{Ni}_1/\text{C}$ apresentou os melhores resultados de atividade catalítica para oxidação de glicerol, e os autores acreditam que esses resultados podem estar relacionados ao efeito eletrônico proporcionado pela formação de liga. Além de apresentar densidades de corrente de oxidação superiores em VC, na CA o catalisador $\text{Pt}_2\text{Ni}_1/\text{C}$ demonstrou melhor eficiência, pois teve densidade de corrente cerca de 1,5 vezes maior que a obtida para o Pt/C ao final de 600 s.

Atualmente, por ser uma ideia promissora, os óxidos metálicos e óxidos mistos contendo Ni têm sido investigados para aplicação em eletrocatalise. Estudos com esses óxidos em sua grande maioria, empregam esses catalisadores para reação de oxidação de álcoois, tais como metanol e etanol. Entretanto, o grande crescimento da produção de biodiesel no Brasil, fomenta o uso do glicerol como combustível, que apesar de ser pouco estudado em FC's, possui características relevantes para promover uma grande mudança na obtenção de energia.

3 OBJETIVO

3.1. Objetivo Geral

Sintetizar catalisadores de Pt e NiO por decomposição térmica de precursores poliméricos e avaliar a sua atividade catalítica para a reação de eletro-oxidação de glicerol.

3.2. Objetivos Específicos

- Desenvolver catalisadores de óxidos de metais com alta área ativa por meio de uma metodologia de baixo custo, para possibilitar a futura aplicação em grande escala;
- Utilizar o método de Pechini na preparação das soluções precursoras dos metais (resinas);
- Determinar por meio de gravimetria a porcentagem em massa dos metais em cada resina;
- Preparar os catalisadores a partir das resinas de Ni e Pt, variando as concentrações de Pt de 20 a 100%;
- Confeccionar eletrodos constituídos de NiO e Pt, depositados em Ti, a partir dos catalisadores preparados;
- Caracterizar fisicamente os catalisadores por DRX, EDX, MEV;
- Caracterizar eletroquimicamente os catalisadores por voltametria, investigando seu perfil ciclovoltagem e determinando sua área eletroquimicamente ativa;
- Investigar o efeito da composição do catalisador sobre a atividade catalítica;
- Oxidar biocombustível proveniente de fonte renovável;
- Analisar a reação de oxidação de moléculas de biocombustíveis pelas técnicas de voltametria cíclica e cronoamperometria;

4 METODOLOGIA

4.1. Preparação das soluções precursoras

4.1.1. Preparação das resinas precursoras de Níquel e Platina

Para a preparação das resinas precursoras, foi feita a dissolução de ácido cítrico em etilenoglicol sob agitação constante a 60 °C. Após a dissolução do ácido, a temperatura foi elevada a 90 – 95 °C para que as soluções de H_2PtCl_6 ou de NiCl_2 (ambas em HCl 1:1 v/v) pudessem ser adicionadas. A adição foi realizada respeitando a proporção de 1:4:16 em mol de metal (Pt ou Ni), ácido cítrico e etilenoglicol, respectivamente.

4.1.2. Padronização das resinas precursoras de Níquel e Platina

A determinação da concentração de níquel e platina nas suas respectivas resinas precursoras foi realizada por meio da técnica de gravimetria. Uma massa conhecida da resina foi submetida à calcinação de 600 °C por 1 hora e a massa de metal (Pt ou Ni) adquirida após esse processo foi determinada. Para o Níquel, é utilizada a relação do número de mol de níquel presente no óxido obtido e a massa de resina utilizada para obter a concentração real de níquel presente na resina. Entretanto, para a Platina utiliza-se a reação direta da massa restante após a calcinação, visto que não há formação significativa de óxido de Pt. Dessa forma, as concentrações empregadas experimentalmente foram de $4,45 \times 10^{-4}$ mol de Ni/g de resina e $6,22 \times 10^{-2}$ gramas de Pt/g de resina. Para determinação das massas foi utilizada uma balança Shimadzu com precisão de cinco casas decimais.

4.2. Preparação dos catalisadores

Nessa etapa, as resinas precursoras contendo Ni ou Pt possuem suas concentrações conhecidas, e assim são utilizadas na preparação dos catalisadores mistos. Por meio da densidade encontrada para cada resina calculou-se as quantidades necessárias, e com o auxílio de uma balança analítica foram preparados os catalisadores. Essas medidas proporcionam composições de filme próximas aos valores propostos de concentração.

4.3. Preparação dos eletrodos para estudos de oxidação das moléculas orgânicas em meia célula

As soluções precursoras foram misturadas na proporção adequada para preparar a camada de óxido na composição nominal desejada. Essas soluções foram incorporadas na superfície de um suporte de Titânio (2 cm^2) por pincelamento manual, aquecidas a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 minutos e calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$. O pincelamento e posterior aquecimento dos eletrodos foram realizados repetidamente até a obtenção da massa de óxido desejada. Após atingir a massa, o eletrodo foi calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. A espessura nominal desejada da camada ativa de óxido é igual a $2\text{ }\mu\text{m}$. Essa espessura é obtida levando-se em consideração o volume da camada. Como as placas de titânio utilizadas como substrato possuem dimensões conhecidas, o volume total do óxido depositado foi igual ao valor da área multiplicada pela espessura da camada de óxido. Pelos valores de espessura, das frações molares de cada óxido e as das respectivas densidades, calcula-se a massa a ser depositada para cada solução precursora.

Os catalisadores possuem a composição nominal $\text{Pt}_{(x)}\text{NiO}_{(100-x)}$ na qual X é igual a fração molar de platina na composição do filme. Para comparação, os catalisadores foram preparados em duplicata considerando os seguintes valores de x: 20; 50; 60; 80; 90; 100.

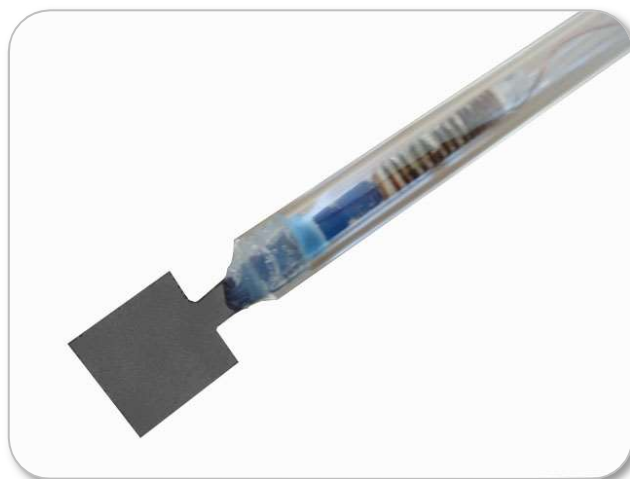


Figura 1 - Eletrocatalisador preparado por pincelamento de resina sobre uma superfície de titânio (2cm²) e tratamento térmico.

4.4. Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

As amostras de Pt_{1,0}Ni_{0,0}O_y, Pt_{0,9}Ni_{0,1}O_y, Pt_{0,8}Ni_{0,2}O_y, Pt_{0,6}Ni_{0,4}O_y foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) em um equipamento da Siemens/Bruker-AXS modelo D5005 (Karlsruhe - Alemanha) utilizando-se de uma fonte de radiação de Cu K α (1,5406 angstroms) com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni e monocromador de grafite. Os dados foram coletados na faixa de 2 θ de 20-80 graus com velocidade de goniômetro de 2 θ min⁻¹ em passos de 0,02 graus por segundo.

Os picos obtidos foram identificados por meio de comparação com os padrões do banco de dados Powder Diffraction File (PDF).

Os dados obtidos por DRX foram tratados pelo software “Profile Plus”, para realização da deconvolução dos picos que apresentaram sinais de Ti e Pt sobrepostos e por existir nessa mesma região picos de baixa intensidade para o óxido de níquel. Também se calculou o tamanho médio do cristalito (D_{hkl}) de platina no mesmo software, o que é baseado na lei de Bragg e realizou-se o cálculo pela equação 5, conhecida como equação de Scherrer,

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (5)$$

em que:

K = constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética;

θ = ângulo de difração;

$\beta (2\theta)$ = largura na metade da altura do pico de difração.

O software “XLAT” foi utilizado para a realização da determinação dos parâmetros de rede para a platina.

As micrografias das amostras foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da ZEISS modelo EVO 50 de origem inglesa (Cambridge), acoplado a um espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X, marca IXRF SYSTEMS e modelo 500 DIGITAL PROCESSING e sua origem é americana (Houston).

O procedimento de preparação dos materiais para análise consistiu na fixação dos catalisadores diretamente sobre o porta amostra adequado ao equipamento. Esse procedimento é normalmente utilizado para amostras semicondutoras ou condutoras. As micrografias foram obtidas com ampliações de 300, 600, 1000, 5000, 10000, 50000 e 100000 vezes. Para uma melhor condução da amostra foi depositada uma fina camada de ouro, utilizando o sistema de metalização com ouro da marca BAL-TEC, modelo SCD050, e sua origem é alemã (Fürstentum Liechtenstein).

4.5. Caracterização e avaliação das atividades dos catalisadores

Os eletrocatalisadores ainda foram caracterizados eletroquimicamente pela técnica de voltametria cíclica, mostrando um perfil ciclovoltagemétrico, ou seja, uma relação entre potencial aplicado e densidade de corrente obtida. Na investigação da atividade catalítica para a oxidação do glicerol, foi utilizada a mesma técnica de voltametria cíclica (VC) e também a técnica de cronoamperometria (CA). O equipamento potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 128N (origem holandesa) foi utilizado nos experimentos eletroquímicos, assim como, célula eletroquímica composta por eletrodo auxiliar de Pt e o eletrodo reversível de hidrogênio como referência. Todos os experimentos utilizaram solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH como eletrólito suporte.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização (*ex situ*) dos catalisadores $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_y$

5.1.1. Análise da Morfologia e Composição

A superfície dos catalisadores $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_y$ foi analisada por meio de MEV e foi observado que as micrografias apresentaram diferenças entre si, diante das diferentes concentrações de Pt (Figura 2). As imagens obtidas em aproximação de 600x, apresentaram aspecto de barro-rachado para as diferentes concentrações. Contudo, a morfologia do catalisador $\text{Pt}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_y$ (Figura 2B) mostrou a menor compactação da superfície.

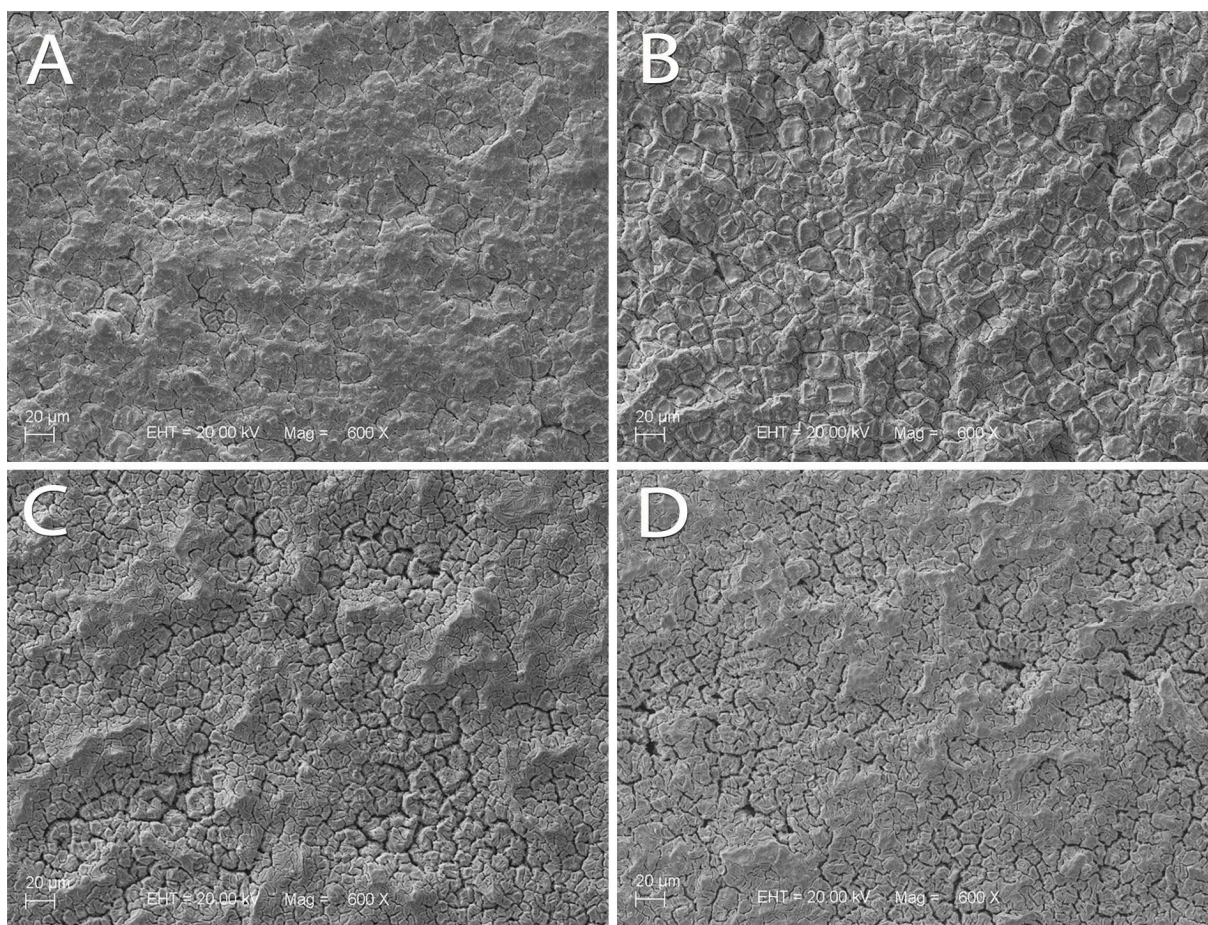


Figura 2 - Micrografias obtidas por MEV, para os eletrodos (a) $\text{Pt}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_y$ (b) $\text{Pt}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_y$ (c) $\text{Pt}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_y$ (d) $\text{Pt}_{1,0}\text{Ni}_{0,0}\text{O}_y$ em aproximação de 600x.

Os catalisadores também foram analisados pela técnica de EDX, a fim de verificar a composição atômica real e eficiência na execução do método empregado. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 1, a qual mostra a relação percentual entre o Ni e a Pt, desconsiderando as porcentagens de Oxigênio (presente nos óxidos) e Titânio (suporte).

Tabela 1 - Porcentagens atômicas obtidas por EDX para os eletrodos de composição $Pt_xNi_{(1-x)}O_y$.

Composição	Ponto de verificação	% atômica Níquel	% atômica Platina	Variação em relação a concentração nominal (%)
$Pt_{0,9}Ni_{0,1}O_y$	1	18	82	8
	2	19	81	9
$Pt_{0,8}Ni_{0,2}O_y$	1	22	78	2
	2	23	77	3
$Pt_{0,6}Ni_{0,4}O_y$	1	46	54	6
	2	45	55	5

Conforme mostrado na Tabela 1, as concentrações medidas por EDX foram extraídas em dois pontos distintos na superfície do material e os valores obtidos sugerem que ocorreu uma distribuição homogênea dos metais na superfície proporcionada pelo método de síntese. Entretanto, observou-se maior diferença entre a concentração nominal e a real de Pt para o catalisador $Pt_{0,9}Ni_{0,1}O_y$. Nessa composição foi observada a concentração de Pt em torno de 18%, a qual pode ser atribuída ao fenômeno de segregação desse metal na superfície do catalisador. Esse fenômeno pôde ser comprovado pela micrografia do eletrodo $Pt_{0,9}Ni_{0,1}O_y$ (Figura 3), na qual foi possível notar a formação de pequenos sólidos, que analisados por EDX, apresentaram alta concentração de platina. Dessa forma, acredita-se que parte da platina adicionada ficou concentrada nesses sólidos e, conseqüentemente, reduziu a presença de Pt de forma homogênea na superfície.

Em concordância com os resultados obtidos até o momento neste trabalho, Purgato *et. al* (2009) relataram maiores diferenças entre concentração nominal e real (EDX), para catalisadores com altas concentrações de Pt, com uma média de 5% de erro para o eletrodo com 90% de Pt.

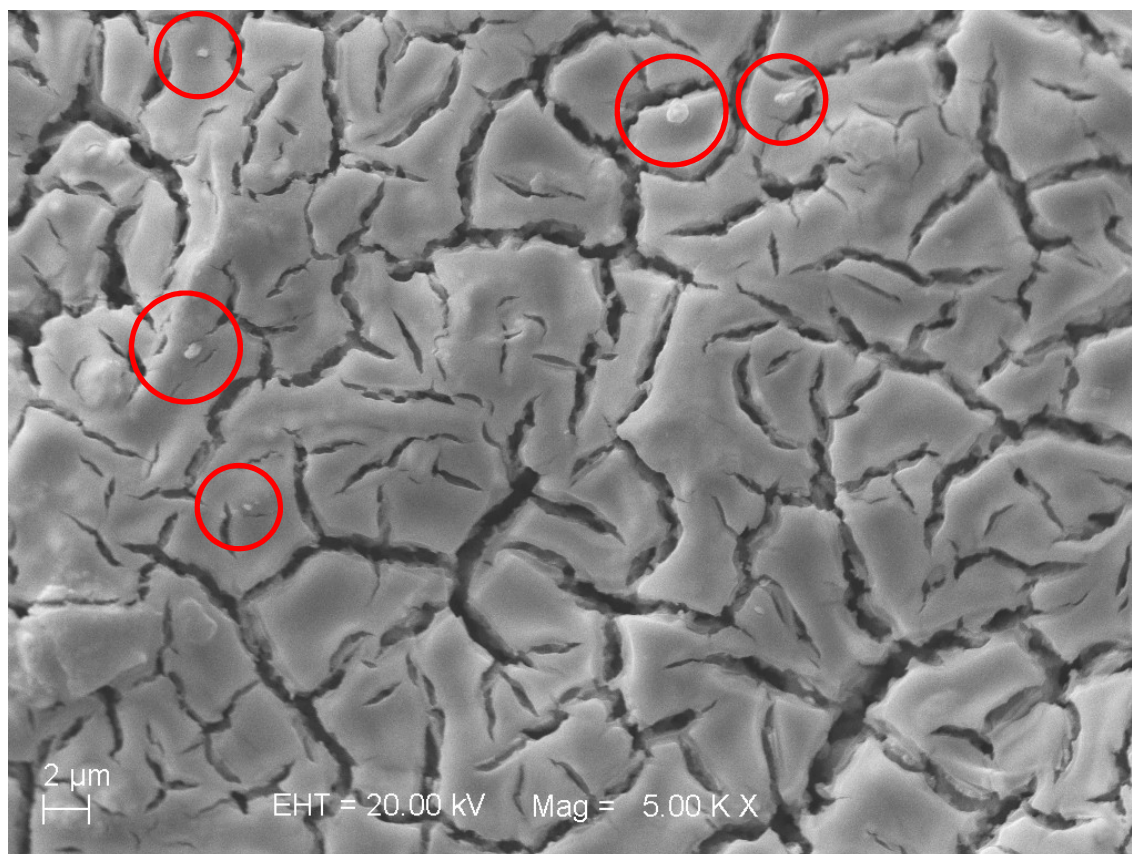


Figura 3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) realizada para o eletrodo Pt_{0.9}Ni_{0.1}O_y com superfície metalizada por Ouro, evidenciando os sólidos de altíssima concentração de Platina.

O método de Pechini é um método químico que permite o controle da estequiometria do óxido, além de proporcionar filmes uniformes e de superfície homogênea. Esse método foi empregado na preparação das soluções precursoras de níquel e platina. Também conhecido como método de precursores poliméricos, o procedimento consiste na diluição de sais dos metais de interesse, em um ácido orgânico e posteriormente em um polihidroxialcool, para formação de uma resina que distribui homogeneamente os metais, pela produção de uma rede polimérica que é consumida durante o aquecimento, restando apenas os metais e/ou seus óxidos (PECHINI, 1967). Com isso, realizou-se o mapeamento atômico da superfície dos catalisadores por meio da técnica de EDX, a fim de avaliar a eficiência desse método. Esse mapeamento pode ser observado na Figura 4.

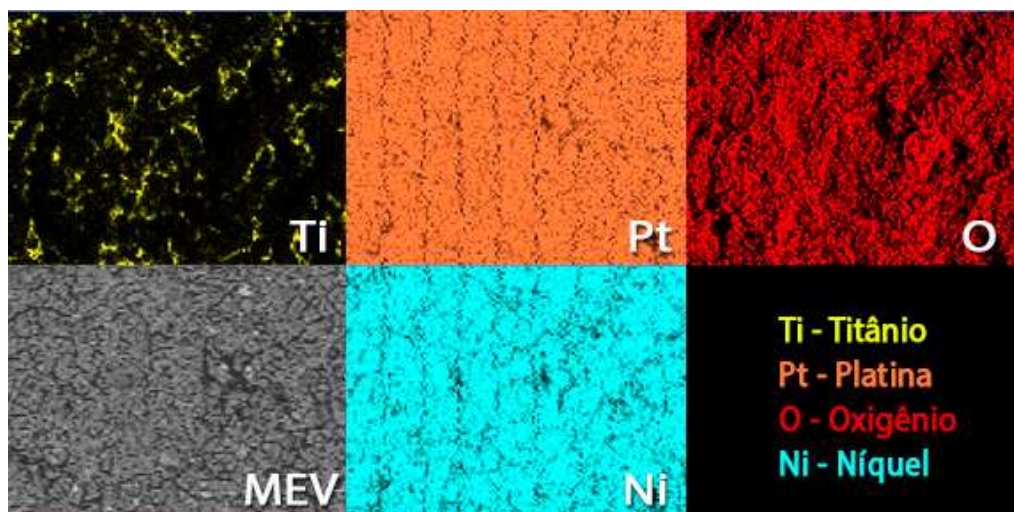


Figura 4 - Mapeamento atômico obtido por EDX para o catalisador $\text{Pt}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_y$.

Na Figura 4, observa-se que o níquel, a platina e o oxigênio apresentaram uma distribuição homogênea sobre a superfície, sendo que a presença do oxigênio é referente aos óxidos de níquel. A eficiência do método é percebida ao identificar uma similaridade notável entre as imagens de mapeamento obtidos para a Pt e para o Ni, assim como sugere o procedimento de preparo dos catalisadores. Nessa figura, ainda é possível verificar a presença do material do suporte, visto que apresentou traços de Ti em regiões mais finas do filme. Além disso, o método empregado permitiu uma distribuição semelhante entre o Ni e Pt, conforme mostra o mapeamento atômico.

5.1.2. Análise da Estrutura

A técnica de Difração de Raios-X foi utilizada para estudo da estrutura cristalina dos catalisadores. Os difratogramas estão mostrados na Figura 5, na qual destacam-se três picos em 2θ igual a $39,8^\circ$ (111), $46,3^\circ$ (200) e $67,5^\circ$ (220). Entretanto, os picos localizados em 2θ aproximadamente em $39,8^\circ$ são referentes aos sinais de Ti, Pt e possivelmente Ni_xO_y (óxidos de níquel). Porém, devido à existência de picos de Pt e Ti de alta intensidade nessa região, não podemos afirmar a presença desses óxidos. O sinal de baixa intensidade localizado em 2θ próximo a 35° é referente ao Ti, material utilizado como suporte.

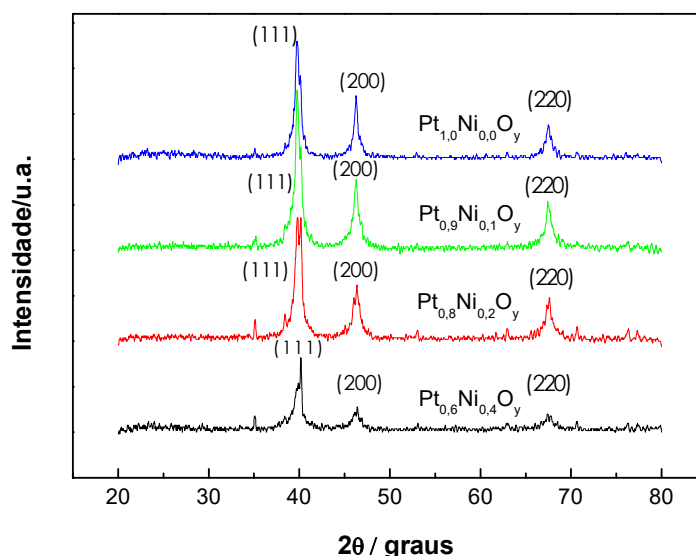


Figura 5 - Difrátogramas de raios-X para os catalisadores $Pt_xNi_{(1-x)}O_y$.

Os difratogramas dos catalisadores exibem picos que são característicos da estrutura cúbica de face centrada (*cfc*) e correspondem aos planos de reflexão (111), (200) e (220). Após a adição de Ni a Pt não surge novos picos em 2θ , além disso, para o catalisador com menor percentual de Pt houve deslocamento e alargamento do pico (111), e o catalisador com 90% de Pt, apresentou pico com maior intensidade em $39,8^\circ$ (111).

Para melhor avaliação dos dados obtidos na DRX, os sinais sobrepostos foram deconvoluídos pelo software Profile Plus. Os resultados foram inconclusivos para óxidos de níquel, porém evidenciaram presença de Ti e Pt. Com o propósito de calcular o tamanho médio dos cristalitos, utilizou-se o plano (200) que está em 2θ igual a $46,3^\circ$, uma vez que essa região não apresenta sinais sobrepostos. Esse cálculo foi realizado utilizando a Equação de Scherrer (5) e a constante de proporcionalidade admitida foi de 0,9 (geometria esférica), normalmente usada quando não se conhece a forma das partículas (MORAIS, 2002). Esses valores estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Dados obtidos por DRX para os diferentes picos de Pt para os eletrocatalisadores $Pt_{0,6}Ni_{0,4}O_y$, $Pt_{0,8}Ni_{0,2}O_y$, $Pt_{0,9}Ni_{0,1}O_y$, e $Pt_{1,0}Ni_{0,0}O_y$.

Composição	2θ	hkl	Tamanho do Cristalito (nm)
$Pt_{1,0}Ni_{0,0}O_y$	46,3	200	103,7
$Pt_{0,9}Ni_{0,1}O_y$	46,3	200	66,8
$Pt_{0,8}Ni_{0,2}O_y$	46,3	200	60,5
$Pt_{0,6}Ni_{0,4}O_y$	46,3	200	50,7

Ao analisar os tamanhos dos cristalitos, percebe-se uma tendência de crescimento dos cristais à medida que a concentração de Pt aumenta, ou seja, a redução da quantidade de Pt proporciona a formação de cristais menores, que resultam em filmes com alta área superficial.

Os dados provenientes da DRX e previamente tratados pelo software Profile Plus, foram ainda utilizados no software XLAT para a determinação dos parâmetros de rede da platina, e apresentaram valores médios próximos ao padrão da estrutura *cfc* de 3,923 (RUFINO; OLIVE, 2010). Por meio desses resultados, pode-se afirmar que não houve a inclusão de novos átomos na estrutura de Platina. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 3 de acordo com a composição nominal.

Tabela 3 - Dados obtidos por DRX para os diferentes picos de Pt para os eletrocatalisadores $Pt_{0,6}Ni_{0,4}O_y$, $Pt_{0,8}Ni_{0,2}O_y$, $Pt_{0,9}Ni_{0,1}O_y$, e $Pt_{1,0}Ni_{0,0}O_y$ tratados pelos softwares Profile Plus e XLAT.

Composição	Volume	Parâmetro de Rede
$Pt_{1,0}Ni_{0,0}O_y$	$60,3359 \pm 0,0223$	$3,9222 \pm 0,0007$
$Pt_{0,9}Ni_{0,1}O_y$	$60,2708 \pm 0,0269$	$3,9207 \pm 0,0009$
$Pt_{0,8}Ni_{0,2}O_y$	$60,1981 \pm 0,0329$	$3,9192 \pm 0,0011$
$Pt_{0,6}Ni_{0,4}O_y$	$60,2764 \pm 0,0406$	$3,9209 \pm 0,0013$

5.2. Determinação da área relativa aos picos de dessorção de Hidrogênio

Os voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodos contendo óxidos de platina permitem o cálculo da área de Pt presente na superfície dos eletrodos. Segundo Profeti (2004) a carga de adsorção de hidrogênio é de $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ para uma superfície lisa de platina policristalina, assim, por meio da carga relativa aos picos de adsorção e dessorção de hidrogênio, estima-se a área de Pt nos eletrodos binários.

Na Tabela 5, estão mostrados os valores de área calculados a partir dos picos de dessorção de hidrogênio em relação a cada eletrodo. Os picos de dessorção variam de acordo com a composição dos eletrodos, ou seja, são relativos à quantidade de óxido de platina e de óxidos de níquel. De acordo com os dados, o eletrodo $\text{Pt}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_y/\text{Ti}$ apresentou maior valor de área ativa. Esses valores de áreas correspondem a quantidade de platina presente na superfície, ou seja, a contribuição da platina para a área total do eletrodo.

Tabela 5 - Valores de área determinada por picos de dessorção de hidrogênio para as misturas de óxidos de Pt e Ni.

Composição (%)	Área de H (cm ²)
Pt_{0,5}Ni_{0,5}O_y/Ti	54.71
Pt_{0,6}Ni_{0,4}O_y/Ti	53.61
Pt_{0,8}Ni_{0,2}O_y/Ti	730.00
Pt_{0,9}Ni_{0,1}O_y/Ti	333.80
Pt_{1,0}Ni_{0,0}O_y/Ti	550.00

Em seu trabalho, Spinner e Mustein (2011) observaram melhora da morfologia do filme a partir de adições de óxido de níquel. Essa característica também foi observada no gráfico da Figura 6, o qual mostra maior área superficial para o Pt_{0,8}Ni_{0,2}O_y/Ti, evidenciando que essa composição proporciona aumento de porosidade, como foi observado na Figura 2. Esse aumento na área superficial pode ser uma consequência da superfície mais rugosa alcançada para os óxidos mistos, principalmente devido à presença de NiO, indicando que a dispersão de Pt no catalisador Pt_{0,8}Ni_{0,2}O_y/Ti é melhor que os demais. Por outro lado, superfícies com grandes concentrações de Pt apresentam superfície compactada e com grãos menos porosos e, conseqüentemente, menores áreas superficiais (DA SILVA *et al.*, 1997). Portanto, apesar do aumento da área acompanhar a concentração de Pt, ocorre uma diminuição para as concentrações de 90 e 100% de Pt.

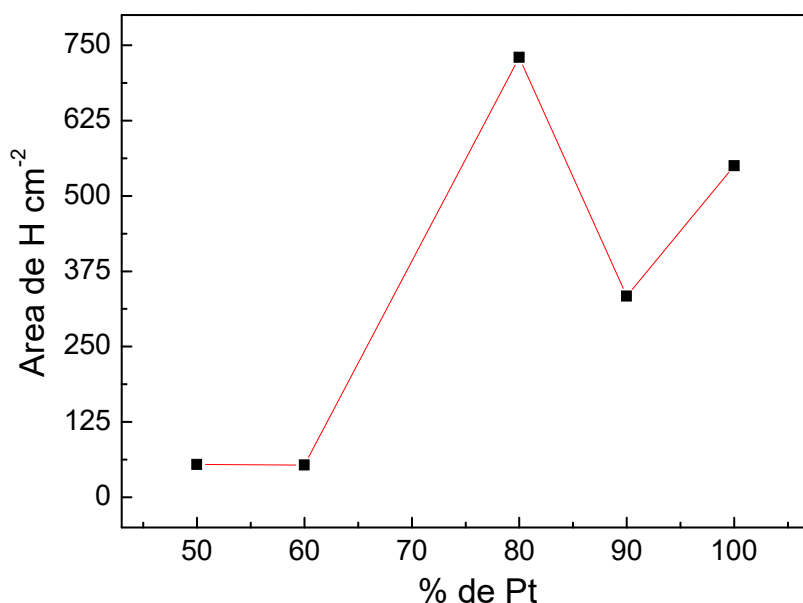


Figura 6 - Áreas determinadas por picos de dessorção de H em função da porcentagem de Pt obtidas para os eletrodos binários.

5.3. Determinação do Fator de Rugosidade

Com a finalidade de avaliar a contribuição do NiO na área eletroquimicamente ativa do eletrodo (fator de rugosidade), foi determinada sua capacidade específica no eletrodo $\text{Pt}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_y/\text{Ti}$. Para tanto, foram obtidos ciclovoltagramas do eletrodo, em meio básico, em diferentes velocidades de varredura entre 5 e 200 mV s^{-1} . O perfil dos voltamogramas cíclicos normalizados por área geométrica está mostrado na Figura 7.

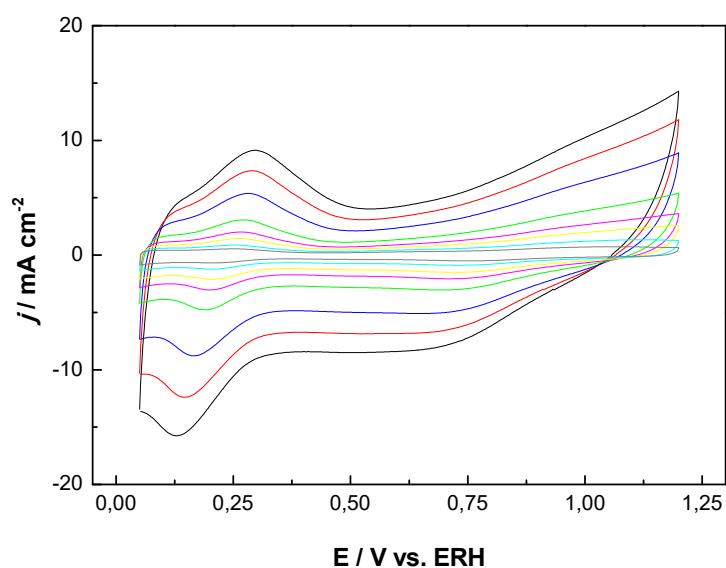


Figura 7 - Voltamogramas cíclicos do eletrodo de $\text{Pt}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_y/\text{Ti}$, em meio de NaOH 1,0 mol L^{-1} a (---) 5, (---) 10, (---) 20, (---) 30, (---) 50, (---) 100, (---) 150 e (---) 200 mV s^{-1} .

Os valores de corrente capacitiva extraídos dos voltamogramas cíclicos (Figura 7) em potencial de 0,5V (ERH) estão mostrados na Figura 8. O potencial foi escolhido por apresentar correntes oriundas de processos puramente capacitivos. Esses valores de corrente capacitiva em função da velocidade de varredura resultaram em um comportamento linear com coeficiente de correlação próximo a 1 (Figura 8).

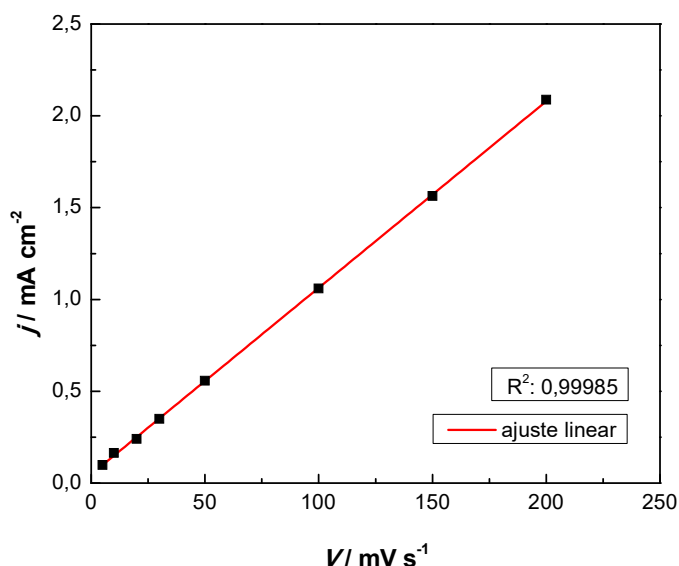


Figura 8 - Gráfico de corrente capacitiva em função de velocidade de varredura, obtida no potencial de 500 mV (ERH), para o eletrodo contendo $\text{Pt}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_y/\text{Ti}$.

O coeficiente angular, obtido pela equação da reta, corresponde ao valor da capacitância da dupla camada elétrica do eletrodo e possui o valor de 10,16 F. Segundo Pico *et al.* (2006), o valor de capacidade específica encontrado para o NiO é de $14 \pm 4 \text{ F cm}^{-2}$, logo o NiO contribui em aproximadamente $0,7 \text{ cm}^2$ para a área total do eletrodo. Portanto, a contribuição do NiO em relação a área é muito pequena, ou seja, a principal contribuição desse material está na mudança da estrutura e disposição da platina ao longo da superfície. De acordo com a literatura, nessa região utilizada para determinação da rugosidade do eletrodo $\text{Pt}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_y/\text{Ti}$, a platina policristalina não apresenta processos redox e nesse potencial a sua corrente é próxima a zero, não afetando os resultados estimados para o níquel (PROFETI, 2004).

5.4. Caracterização eletroquímica

Os resultados apresentados a seguir são referentes à caracterização eletroquímica dos eletrodos de $\text{Pt}_x\text{NiO}_{(1-x)}/\text{Ti}$ e processos de oxidação/redução que ocorrem na superfície do filme em meio alcalino.

5.4.1. Comportamento voltamétrico do eletrodo NiO em meio básico

O comportamento do eletrodo contendo somente NiO sobre Ti foi investigado na faixa de potenciais entre 0,4 V e 0,9 V (ERH) em meio de eletrólito suporte de NaOH 1,0 mol L⁻¹ a 20 mV s⁻¹. O perfil ciclovoltamétrico está mostrado na Figura 9.

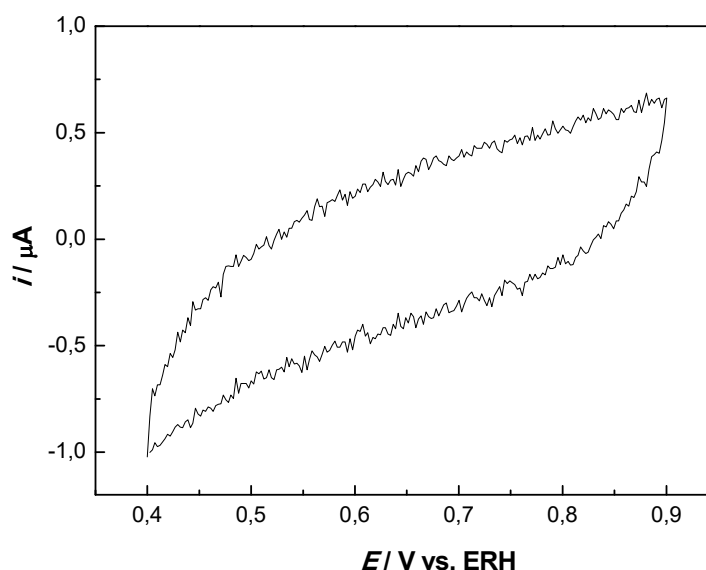


Figura 9 - Voltamograma cíclico com eletrodo de NiO, em eletrólito suporte de NaOH 1,0 mol L⁻¹ em 20 mV s⁻¹.

A Figura 9 mostra que não ocorreu qualquer processo de oxidação ou redução referentes ao Pt_{0,0}Ni_{1,0}O_y/Ti a 20 mV s⁻¹. Outros valores foram obtidos em menores velocidades de varredura, uma vez que maiores velocidades de varredura não possibilitam a detecção de picos referentes às reações que possuem cinética lenta. Contudo, nesses experimentos também não foram encontradas características que indicassem a presença de processos faradaicos referentes à oxidação/redução do níquel.

Os potenciais-padrão de oxidação/redução propostos para as espécies de óxidos de níquel estão mostrados na Tabela 4. Esses valores foram extraídos do Diagrama de Pourbaix para o Ni e foram corrigidos para pH 14 (POURBAIX, 1966).

Tabela 4 - Valores de potenciais-padrão para os óxidos de níquel corrigido para pH 14.

Par redox	E_0 (V vs. ERH)
Ni / NiO	-0,71
NiO / Ni ₃ O ₄	0,05
NiO / Ni ₂ O ₃	0,19
Ni ₃ O ₄ / Ni ₂ O ₃	0,48
Ni ₂ O ₃ / NiO ₂	0,61

Com a finalidade de investigar a estabilidade dos eletrodos em meio básico, foram realizados 360 ciclos voltamétricos em eletrólito suporte de NaOH 1,0 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹. De acordo com o teste de estabilidade mostrado na Figura 7, não há ocorrência de picos de oxidação e redução nos potenciais indicados na Tabela 4. Esse comportamento pode ser atribuído à baixa condutividade elétrica do filme de NiO formado, devido à temperatura de calcinação utilizada na preparação do eletrodo.

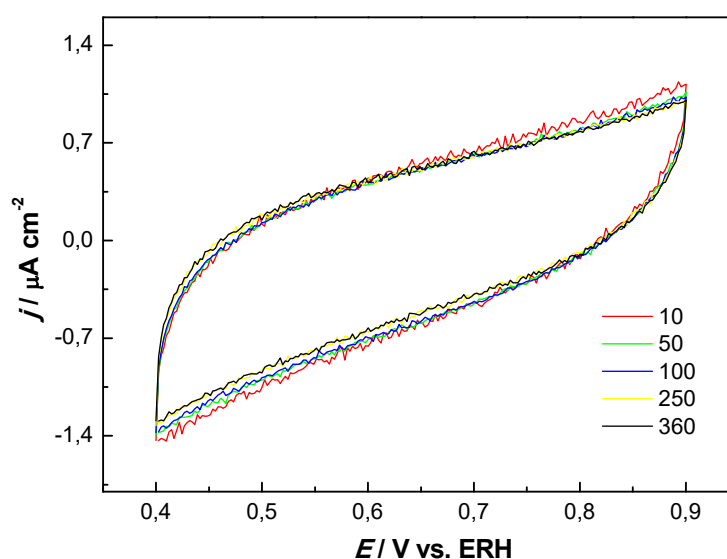


Figura 10 - Voltamogramas Cíclicos do eletrodo de Pt_{0,0}Ni_{1,0}O_y/Ti em meio de NaOH 1,0 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹.

O estudo de estabilidade do eletrodo mostrado na Figura 10 mostrou que o material é estável nas condições estudadas, pois não apresentou grande variação na intensidade de corrente ao longo dos 360 ciclos voltamétricos realizados. Essa estabilidade também está relacionada com a resistência física do eletrocatalisador, indicando que mesmo após sucessivos ciclos o filme está estável sobre o suporte.

5.4.2. Comportamento eletroquímico do eletrodo de Pt

O comportamento do eletrodo contendo somente Pt sobre Ti foi caracterizado em meio alcalino, com o eletrólito suporte de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} . Nas regiões catódica e anódica, utilizou-se faixa de potencial entre 0,05 e 1,2V (ERH). O perfil ciclovoltagemétrico está mostrado na Figura 11.

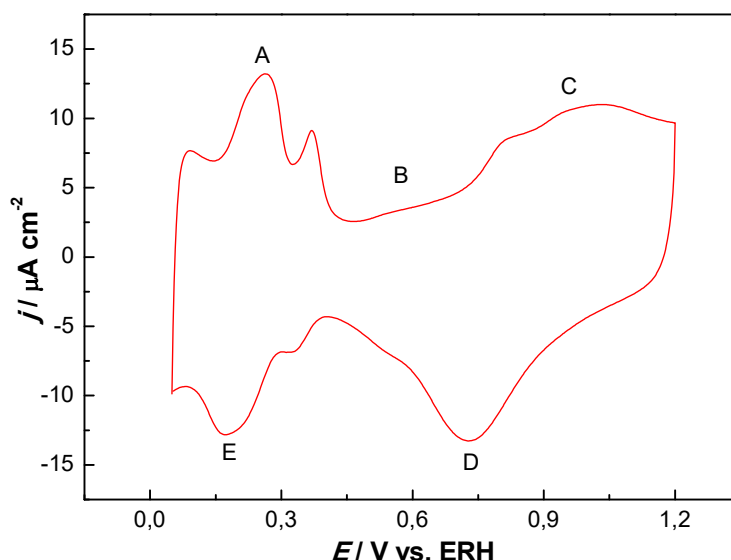


Figura 11 - Voltamograma cíclico do eletrodo $\text{Pt}_{1,0}\text{Ni}_{0,0}\text{O}_y/\text{Ti}$ em eletrólito suporte de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a 10 mV s^{-1} .

O voltamograma cíclico referente ao eletrodo contendo somente platina na Figura 11 apresentou perfil ciclovoltagemétrico semelhante ao da platina policristalina em meio básico (PROFETI, 2004), pois em seu comportamento identifica-se as etapas características. Na varredura anódica consistem em: dessorção de hidrogênio de 0,0 a 0,4 V (ERH), a qual é identificada por dois picos de oxidação (região A); carregamento da dupla camada de 0,4 a 0,8 V (ERH) (região B); e formação de óxidos de platina (PtOH , $\text{Pt}(\text{OH})_2$, PtO , PtO_2) de 0,8 a 1,2 V (ERH) (região C). Por sua vez, na varredura catódica, há um pico em aproximadamente 0,8 V (ERH) correspondente à redução de todas as espécies de óxidos de Pt formados (região D) e, entre 0,4 e 0,0 V (ERH), observa-se dois picos de redução, os quais são referentes ao processo de adsorção de hidrogênio na superfície do eletrodo (região E).

5.4.3. Comportamento voltamétrico dos eletrodos de $\text{Pt}_{(x)}\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_y/\text{Ti}$ em meio alcalino

Para fins comparativos, foram preparados dois eletrodos com a mesma composição com o objetivo de verificar a precisão do método de preparação. Ambos foram submetidos a repetidas varreduras ciclovoltamétricas (250 ciclos a 10 mV s^{-1} em $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$) e após 50 ciclos observou-se um ligeiro aumento dos picos de dessorção de hidrogênio, aumentando a área de Pt em aproximadamente 10%, porém não apresentando alterações significativas no formato dos ciclovoltamogramas obtidos ao longo do experimento. Esses resultados atestam a estabilidade desse catalisador no meio alcalino e a evidência da notável reprodutibilidade dos eletrocatalisadores produzidos pelo método de decomposição térmica de precursores poliméricos, pode ser observada na Figura 12.

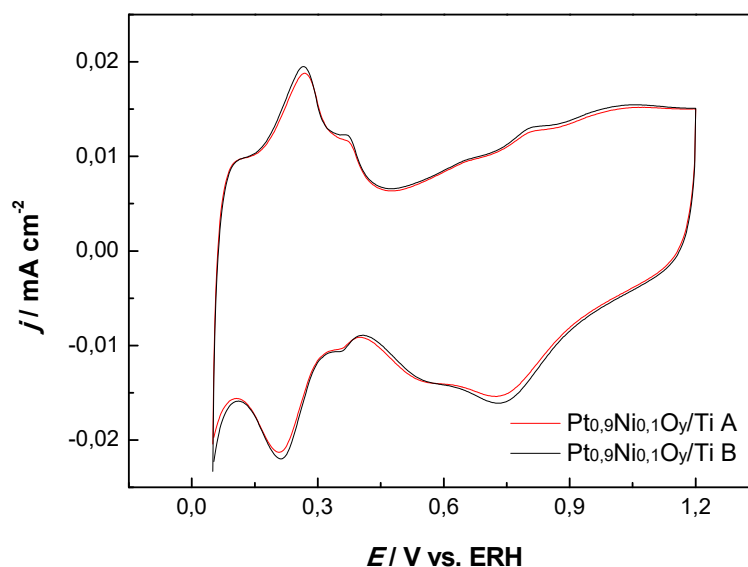


Figura 12 - Voltamogramas cíclicos com eletrodos mistos em eletrólito suporte de $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em 10 mV s^{-1} .

A Figura 12 mostra os voltamogramas cíclicos dos eletrodos $\text{Pt}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_y/\text{Ti}$ A e $\text{Pt}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_y/\text{Ti}$ B normalizados pela área calculada para cada eletrodo. Verifica-se que não há alterações significativas quanto à densidade de corrente entre os voltamogramas ao longo do potencial aplicado, apresentando área e perfil ciclovoltamétrico semelhantes.

Para a caracterização eletroquímica superficial dos eletrodos, foi realizada a hidratação dos sítios ativos, por meio de 20 ciclos a 50 mV s^{-1} . Os voltamogramas

cíclicos foram realizados em solução de eletrólito suporte $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ entre 0,05 e 1,2 V (ERH). Esses dados estão mostrados na Figura 13 e 14.

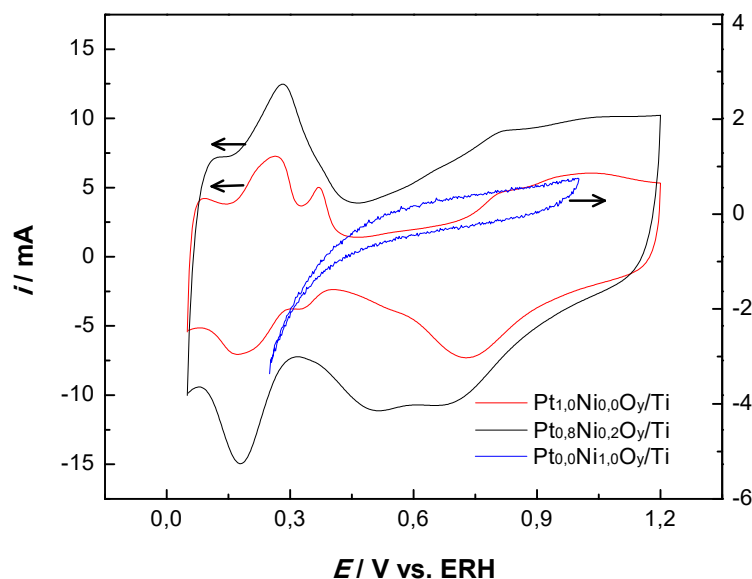


Figura 13 - Voltamograma cíclico com eletrodos mistos de Pt e NiO em eletrólito suporte de $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em 10 mV s^{-1} . As setas indicam a qual eixo pertence os perfis ciclovoltagemétricos.

A fim de comparar o comportamento eletroquímico, a Figura 13 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos para os eletrodos $\text{Pt}_{1,0}\text{Ni}_{0,0}\text{O}_y/\text{Ti}$, $\text{Pt}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_y/\text{Ti}$ e $\text{Pt}_{0,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_y/\text{Ti}$. O comportamento do NiO e da Pt foi descrito anteriormente. Quanto ao perfil do eletrodo binário observa-se alterações no comportamento ciclovoltagemétrico quando comparado ao eletrodo contendo somente NiO (Figura 9) ou somente Pt (Figura 11). Dentre essas alterações, observa-se um pico que corresponde à sobreposição dos picos referentes às transições redox $\text{NiO}/\text{Ni}_3\text{O}_4$, $\text{NiO}/\text{Ni}_2\text{O}_3$ e processos de dessorção de hidrogênio sobre platina policristalina ($0,2 \leq E \leq 0,4 \text{ V vs. ERH}$). A região de carregamento da dupla camada também apresentou alteração para o $\text{Pt}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_y/\text{Ti}$ parecendo ser maior, o que pode ser atribuído aos processos redox de transferência de prótons com ligantes O/OH nos átomos de Ni em meios alcalinos. Pode-se identificar as transições redox $\text{Ni}_3\text{O}_4/\text{Ni}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{NiO}_2$ por meio de um aumento na corrente anódica a partir de 0,6 V (ERH). Além disso, os processos catódicos também apresentaram um comportamento misto, nos quais identificam-se picos referentes aos processos de redução dos óxidos de Pt e os processos referentes às transições do NiO (Tabela 4).

A Figura 14 mostra os voltamogramas cíclicos dos eletrodos binários em diferentes composições. A partir dessa figura, pode-se observar a influência da composição na área ativa do material, uma vez que a redução na porcentagem de Pt contribuiu para maiores densidades de corrente. Esse comportamento é comum para as diferentes composições avaliadas, exceto para o eletrodo $\text{Pt}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_y/\text{Ti}$.

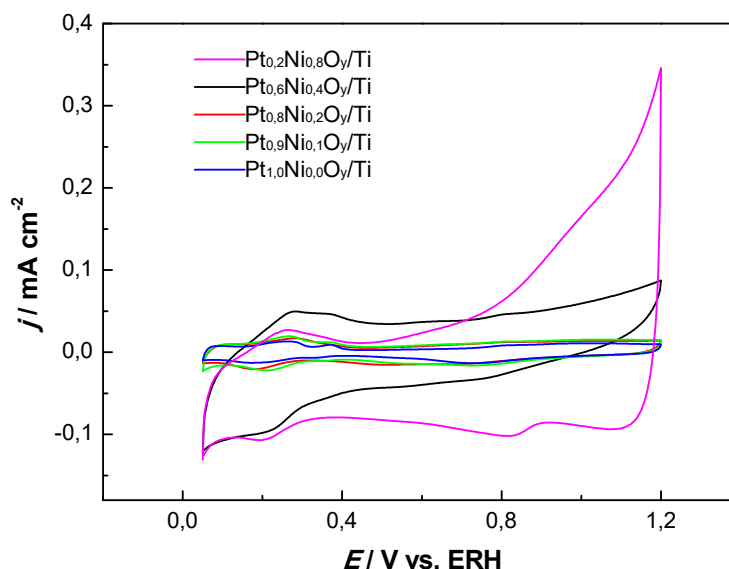


Figura 14 - Voltamogramas cíclicos a 10 mV s^{-1} em solução de $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ dos eletrodos contendo binários.

5.5. Oxidação de glicerol

Os resultados apresentados a seguir referem-se ao estudo da atividade catalítica dos eletrodos para a reação de oxidação do glicerol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e eletrólito suporte de $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. As técnicas utilizadas nesse estudo foram a voltametria cíclica e a cronoamperometria. A voltametria cíclica permite avaliar os processos de oxidação/redução e os valores de densidade de corrente de oxidação ao longo de uma varredura de potenciais. Por sua vez, a cronoamperometria avalia a queda da densidade de corrente em um valor de potencial fixo em condições quase estacionárias. Essa é a condição que mais se aproxima das condições de operação de uma célula a combustível, por se tratar de uma oxidação contínua do combustível em potencial fixo.

5.5.1. Oxidação do glicerol por voltametria cíclica

5.5.1.1. Oxidação do glicerol utilizando o eletrodo de $\text{Pt}_{0,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_y/\text{Ti}$

O comportamento do eletrodo $\text{Pt}_{0,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_y/\text{Ti}$ foi investigado em meio alcalino na presença de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol a 10 mV s^{-1} e comparado ao voltamograma cíclico obtido apenas em eletrólito suporte, como mostrados na Figura 15. A partir dessa Figura, pode-se observar uma sobreposição dos perfis, indicando a ausência de atividade catalítica do $\text{Pt}_{0,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_y/\text{Ti}$ para a reação de oxidação.

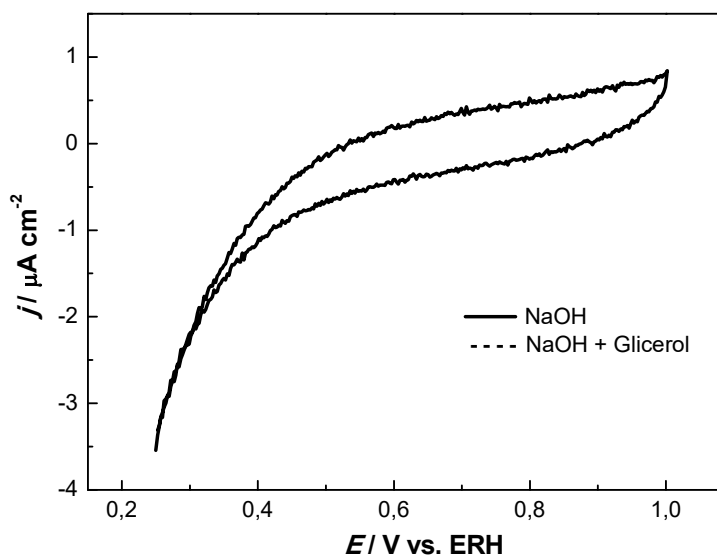


Figura 15 - Voltamograma cíclico do eletrodo $\text{Pt}_{0,0}\text{Ni}_{1,0}\text{O}_y/\text{Ti}$ em meio de $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na presença e na ausência de glicerol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a 10 mV s^{-1} .

5.5.1.2. Oxidação de glicerol utilizando os eletrodos binários

O comportamento ciclovoltagemétrico do eletrodo $\text{Pt}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_y/\text{Ti}$ em meio básico na ausência e presença de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol está mostrado na Figura 16. Na varredura anódica, há um aumento da densidade de corrente a partir de $0,4 \text{ V (ERH)}$ alcançando um máximo de corrente de aproximadamente $0,65 \text{ mA cm}^{-2}$ em $1,2 \text{ V (ERH)}$. Esse aumento acentuado na densidade de corrente anódica na presença de glicerol indica a ocorrência da reação de oxidação da molécula orgânica.

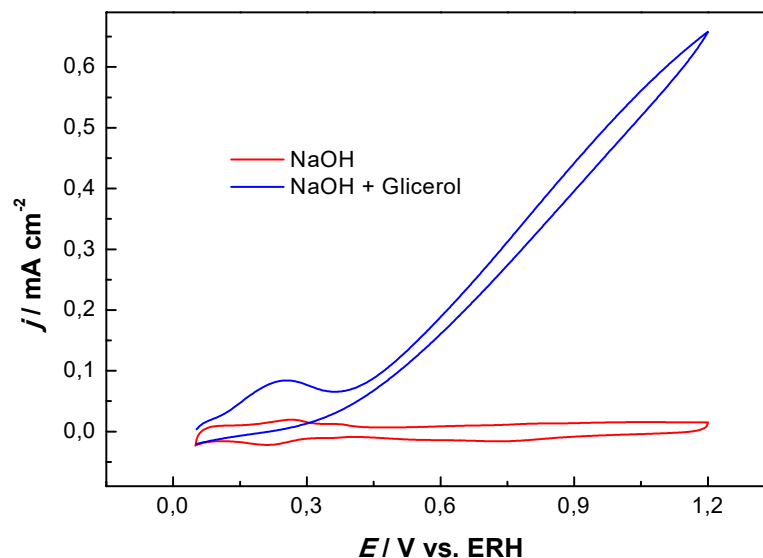


Figura 16 - Voltamograma cíclico do eletrodo de $\text{Pt}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_y/\text{Ti}$ em meio de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na presença e na ausência de glicerol $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, a 10 mV s^{-1} .

Buscando avaliar atividade catalítica para a oxidação de glicerol nos eletrodos com variação de 20% a 100% de Pt, inicialmente controlou-se o potencial em $0,05 \text{ V}$ e posteriormente adicionou-se o glicerol. Dessa forma, evita-se perda de atividade catalítica devido à adsorção prévia da molécula orgânica, provenientes do contato entre o eletrodo e o glicerol, que ocorre durante a adição do combustível na célula. Assim, após a adição do glicerol obtendo uma solução final de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de glicerol em NaOH , um pré-tratamento de 180 segundos foi aplicado para que ocorresse a adsorção de moléculas orgânicas e posteriormente foi realizada a varredura entre os potenciais de $0,05$ a $1,2 \text{ V}$ (ERH) (GASTEIGER *et al.*, 1994). Os voltamogramas cíclicos realizados baseados nesse procedimento estão mostrados na Figura 17 e 18. Nessas figuras, os valores de corrente de oxidação foram normalizados pela área de dessorção de hidrogênio. Essa forma de apresentação dos perfis ciclovoltamétricos permite expressar a atividade catalítica do eletrodo em relação aos seus sítios ativos na superfície.

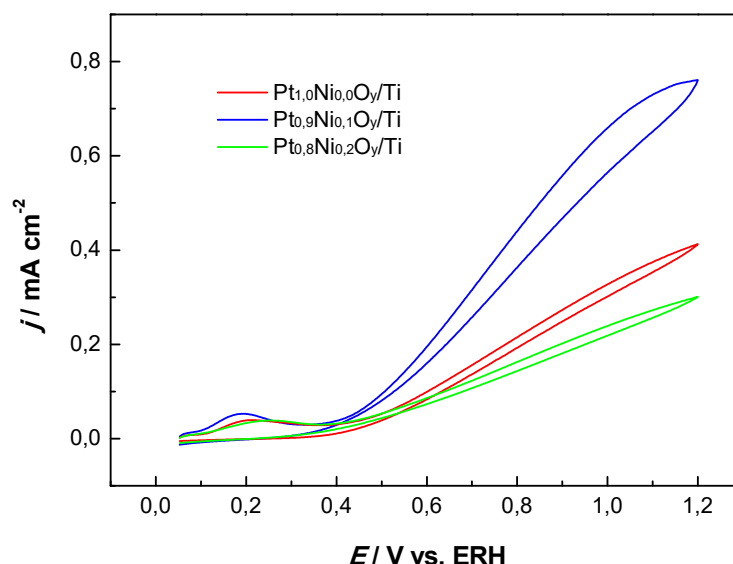


Figura 17 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos binários em meio de glicerol 1,0 mol L⁻¹, a 10 mV s⁻¹.

Na Figura 17, observa-se que o eletrodo Pt_{0,9}Ni_{0,1}O_y/Ti apresentou maior pico de corrente de oxidação em 1,2 V, alcançando valores acima de 0,7 mA, isto é, cerca de 0,35 mA superior ao eletrodo Pt_{1,0}Ni_{0,0}O_y/Ti no mesmo potencial. Todos os eletrodos mostraram comportamento ciclovolamétricos semelhantes, ou seja, iniciam a oxidação da molécula orgânica próximo de 0,4 V e apresentam picos máximos de oxidação em 1,2 V. Por apresentar menores valores de área quando comparados aos eletrodos contendo mais de 80% de Pt, os perfis ciclovolamétricos dos eletrodos Pt_{0,2}Ni_{0,8}O_y/Ti e Pt_{0,6}Ni_{0,4}O_y/Ti, foram exibidos separadamente (Figura 18). A partir dos dados mostrados na Figura 18, observa-se que esses eletrodos apresentaram maiores densidades de corrente. Esse comportamento mostra a alta atividade catalítica intrínseca, isto é, atividade por sítio de Pt, dos eletrodos que contém menores quantidades de Pt (20 e 60%) em sua composição.

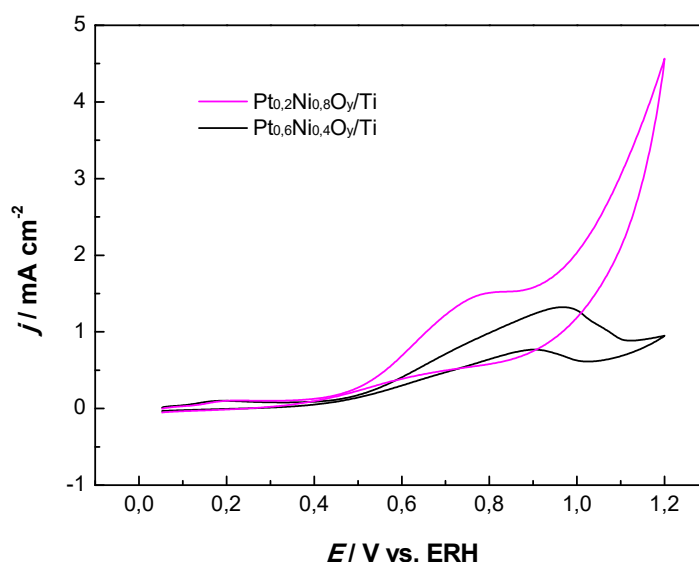


Figura 18 - Voltamogramas cíclicos dos eletrodos mistos em meio de glicerol 1,0 mol L⁻¹, a 10 mV s⁻¹.

Os eletrodos desenvolvidos contendo entre 20 e 100% de Pt mostraram comportamento ciclovoltagemétrico semelhantes, uma vez que iniciaram a oxidação da molécula orgânica em potenciais próximos de 0,4 V (ERH) e apresentaram valores máximos de oxidação em 1,2 V (ERH), com exceção do eletrodo Pt_{0,6}Ni_{0,4}O_y/Ti (Figura 18). Esse eletrodo apresentou valores máximos de corrente em potencial inferior a 1,0 V, uma característica importante para aplicações em FC's. Além disso, há valores de densidade de corrente positivos na varredura catódica desse eletrodo em potencial próximo de 0,9 V, os quais podem ser associados à remoção de espécies carbonáceas que não foram oxidadas completamente durante a varredura anódica. Ainda na Figura 18, observa-se que o eletrodo com 20% de Pt apresenta um pico acentuado ao fim da faixa de potencial próximo a 1,2V (ERH). Acredita-se que esse comportamento é resultante da reação de oxidação do glicerol, a qual ocorre concomitantemente com a formação de oxigênio.

5.5.2. Oxidação do glicerol por cronoamperometria

A cronoamperometria foi empregada para obter resultados que aproximam-se da condição real de aplicação em uma célula a combustível. Para esse objetivo, inicialmente aplica-se um potencial de 0,05 V por 300 segundos para que as moléculas

de glicerol se adsorvam à superfície do eletrodo para posteriormente serem oxidadas. Na sequência, fixou-se o potencial de oxidação desejado (450 e 600 mV) durante 1800 segundos.

Na Figura 19, estão mostrados os cronoamperogramas a 450 mV, durante 1800 segundos. Como pode ser observado nessa figura, inicialmente ocorre uma queda brusca na densidade de corrente de oxidação do glicerol e, posteriormente, atinge-se um estado quase estacionário. A queda na corrente de oxidação é ocasionada pelo bloqueio da superfície do eletrodo por fragmentos da molécula orgânica adsorvidos.

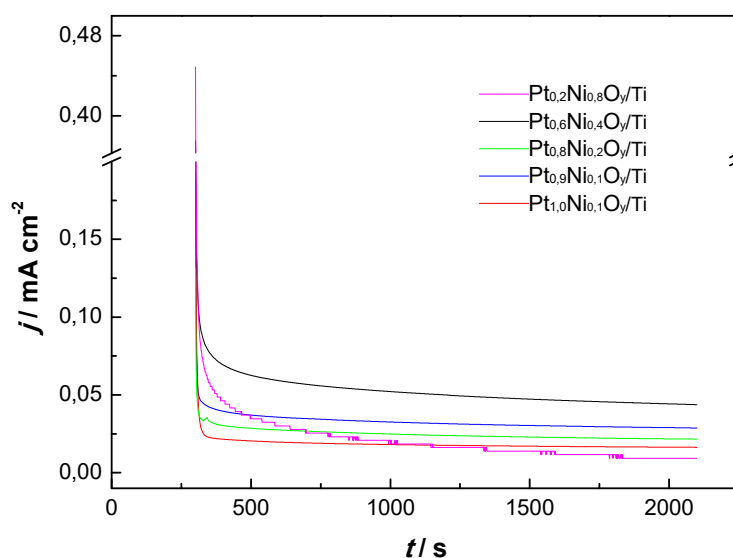


Figura 19 - Cronoamperograma da oxidação de 1,0 mol L⁻¹ de glicerol para os eletrodos normalizados pela área de dessorção de Hidrogênio, em potencial constante de 450 mV.

O cronoamperograma obtido com o eletrodo Pt_{0,6}Ni_{0,4}O_y/Ti apresentou maior resistência ao envenenamento dos sítios ativos, uma vez que demonstrou maior densidade de corrente (0,04 mA) ao final do experimento. O eletrodo Pt_{1,0}Ni_{0,0}O_y/Ti apresentou resultado inferior a todos os outros eletrodos, com exceção do Pt_{0,2}Ni_{0,8}O_y/Ti, o qual, ao final do processo de oxidação apresentou menor densidade de corrente.

A Figura 20 mostra os experimentos de cronoamperometria realizados a 600 mV durante 1800 segundos, normalizados pela (A) área real (dessorção de hidrogênio) e (B) pela área geométrica.

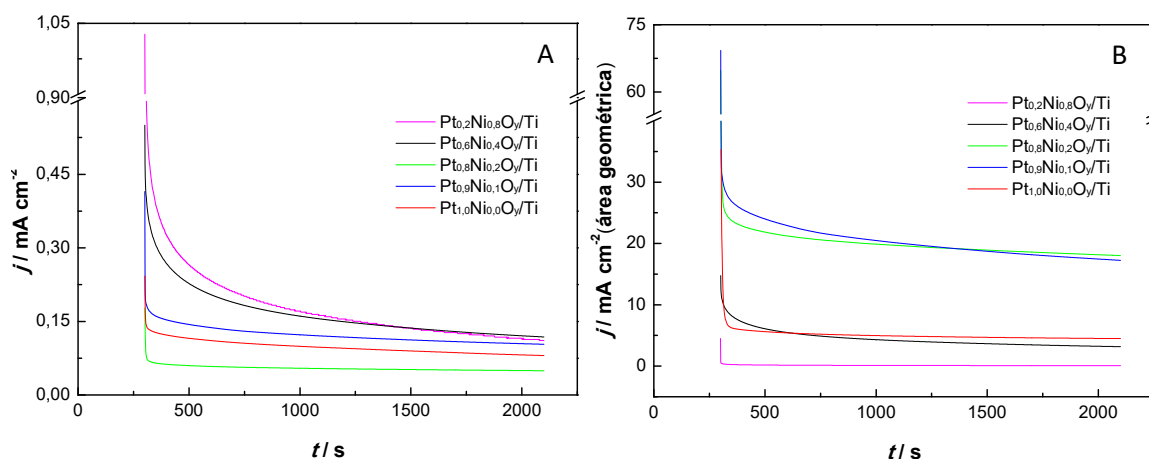


Figura 20 - Cronoamperograma da oxidação de 1,0 mol L⁻¹ de glicerol para os eletrodos mistos normalizados pela área de dessorção de Hidrogênio (A) e área geométrica (B) em potencial constante de 600 mV.

A cronoamperometria realizada a 600 mV apresentou resultados não esperados para correntes de oxidação de glicerol normalizadas pela área de dessorção de hidrogênio, pois o eletrodo Pt_{0,8}Ni_{0,2}O_y/Ti apresentou valores de densidade de corrente inferiores ao eletrodo Pt_{1,0}Ni_{0,0}O_y/Ti. Porém, ao normalizar por área geométrica (Figura 20 B), a melhor atividade catalítica é alcançada pelo eletrodo Pt_{0,8}Ni_{0,2}O_y/Ti.

A normalização da corrente de oxidação pela área geométrica fornece informações sobre a atividade global dos eletrodos, ou seja, qual o máximo de corrente que se obtém para diferentes eletrodos. Entretanto, ao dividir os valores de corrente pela área real do eletrodo, as informações obtidas referem-se à atividade intrínseca do eletrodo, proporcionando uma comparação entre os eletrodos quanto a sua atividade por sítio de platina. Enfim, a atividade global é a que interessa do ponto de vista de aplicação e deve estar relacionada diretamente com a rugosidade do eletrodo. Por sua vez, a atividade intrínseca tem seu interesse no aspecto fundamental, demonstrando em qual das situações o processo de oxidação estará ocorrendo com maior eficiência (PROFETI, 2004).

Com base nessas informações, ao observar a Figura 20B, nota-se que entre os eletrodos Pt_{0,8}Ni_{0,2}O_y/Ti e Pt_{1,0}Ni_{0,0}O_y/Ti, há uma diferença nas densidades de correntes superior a 13 mA ao fim do experimento de eletro-oxidação do glicerol. Isso significa dizer que apesar da oxidação de glicerol ser principalmente analisada por atividade intrínseca, o eletrodo não deixa de apresentar boa atividade catalítica para o processo de oxidação.

A Figura 20 indica claramente que o eletrodo $\text{Pt}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_y/\text{Ti}$ possui boa atividade catalítica para a reação de oxidação do glicerol, tanto intrinsecamente quanto de forma global. Esse eletrodo apresentou melhor perfil ciclovoltagemétrico, grande área superficial e melhor resistência ao envenenamento por CO_{ads} comparado ao eletrodo contendo apenas Pt. Esse eletrodo com apenas 10% de NiO, apresenta características similares ao encontrado por Antolini *et al.* (2005b), uma vez que segundo os autores, o catalisador Pt-Ni/C com apenas 10% de Ni também demonstrou melhor perfil ciclovoltagemétrico e melhor desempenho durante a reação de oxidação do combustível. Em seu trabalho, esses autores atribuíram a melhor atividade catalítica do eletrodo com 90% de Pt, à formação de liga entre os metais (Pt-Ni). Contudo, nesse trabalho, diante dos resultados obtidos na caracterização, que indicaram a ausência de liga, sabe-se que essa não é a característica responsável pelos resultados positivos alcançados pelos eletrodos testados. Entretanto, como esses eletrodos foram calcinados à 500 °C, acredita-se que a temperatura influenciou na estrutura proporcionando a alta densidade de corrente adquirida para o eletrodo $\text{Pt}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_y/\text{Ti}$.

5.5.2.1. Comparação Cronoamperométrica Pt e PtNiO

A técnica de cronoamperometria foi utilizada para realizar uma série de experimentos em diferentes valores de potenciais variando entre 400 mV à 750 mV em intervalos de 50 mV. Entre um potencial e outro, realizou-se um pré-tratamento do eletrodo, no qual foi aplicado um potencial de 1,2 V durante 1 segundo, buscando promover a limpeza da superfície do eletrodo (oxidação de espécies adsorvidas à superfície). Em seguida é aplicado um potencial de 0,05 V por 120 segundos para que as moléculas de glicerol se adsorvam ao eletrodo para posteriormente serem oxidadas. Na sequência, foi fixado o potencial de oxidação durante 600 segundos.

As densidades de correntes alcançadas ao final de cada cronoamperometria nos diferentes potenciais estão apresentadas na Figura 21, na qual observa-se que o eletrodo $\text{Pt}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_y/\text{Ti}$ apresentou melhores resultados em relação ao eletrodo $\text{Pt}_{1,0}\text{Ni}_{0,0}\text{O}_y/\text{Ti}$, evidenciando que a presença do NiO proporcionou menor bloqueio dos sítios ativos, por meio dos processos supracitados.

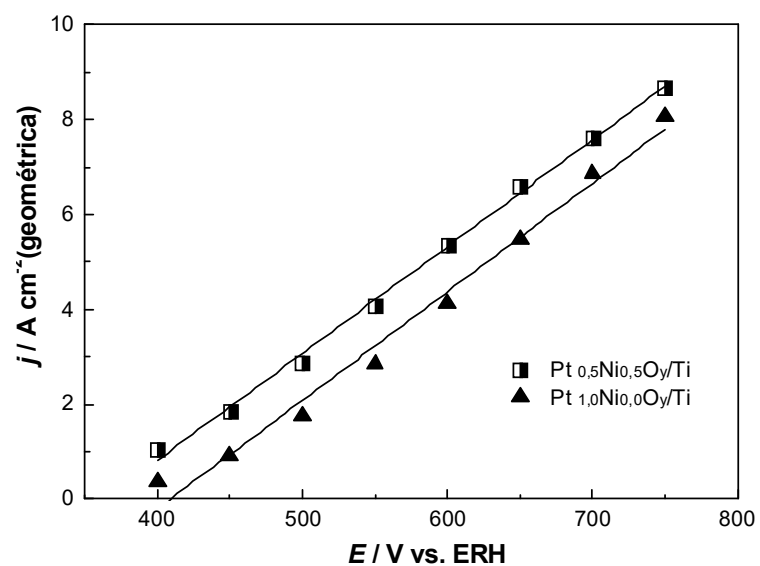


Figura 21 - Gráfico de corrente do último ponto dos cronoamperogramas em função do potencial aplicado na faixa de 400 a 750 mV, por um tempo de 600s.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, relatou-se a preparação de eletrodos $Pt_xNi_{(1-x)}O_y/Ti$ em diferentes composições, a partir de catalisadores produzidos por decomposição térmica dos precursores poliméricos e aplicados a reação de eletro-oxidação de glicerol. Esse método forneceu catalisadores com grande reprodutibilidade, estabilidade em meio alcalino e alta área superficial. A morfologia obtida por MEV mostrou um aspecto de barro rachado para os diferentes catalisadores. As análises realizadas por EDX sugerem uma distribuição homogênea dos metais na superfície e concentrações próximas as nominais. Entretanto, observou-se maior diferença de concentração para o catalisador $Pt_{0,9}Ni_{0,1}O_y$, e acredita-se que está relacionado ao fenômeno de segregação da Pt na superfície. Nos difratogramas de raios-X observou-se picos de difração característicos da estrutura cúbica de face centrada da Pt. Os valores de tamanho de cristalito mostraram uma relação direta com a concentração de Pt. Além disso, os parâmetros de rede da platina apresentaram valores médios próximos ao padrão da estrutura *cfc*, indicando que não houve formação de liga entre os metais. Além de resultados positivos na produção dos eletrocatalisadores, a voltametria cíclica e cronoamperometria indicaram que a adição de NiO a um catalisador melhora significativamente as atividades eletrocatalíticas para a eletro-oxidação de glicerol. O catalisador $Pt_{0,9}Ni_{0,1}O_y/Ti$ foi o melhor em comparação com os outros eletrocatalisadores analisados, provavelmente porque produziu uma alta área de superfície eletroquimicamente ativa, associada à capacidade de fornecer espécies de OH que promovem a oxidação de glicerol.

7 REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, T. S.; KOKOH, K. B.; DE ANDRADE, A. R. Effect of Ni on Pt/C and PtSn/C prepared by the Pechini method. Ribeirão Preto: International Journal of Hydrogen Energy, 2011.
- ALSABET, M.; GRDEN, M.; JERKIEWICZ, G. Electrochemical Growth of Surface Oxides on Nickel. Part 1: Formation of α -Ni(OH)₂ in Relation to the Polarization Potential, Polarization Time, and Temperature. Kingston: Electrocatalysis, 2011.
- AMIN, R. S.; HAMEED, A. R. M.; EL-KHATIB, K. M.; YOUSSEF, M. E.; ELZATAHRY A. A. Pt–NiO/C anode electrocatalysts for direct methanol fuel cells. Giza: Electrochimica Acta, 2012.
- ANTOLINI, E.; GONZALEZ, E. R. The electro-oxidation of carbon monoxide, hydrogen/carbon monoxide and methanol in acid medium on Pt-Sn catalysts for low-temperature fuel cells: A comparative review of the effect of Pt-Sn structural characteristics. Genova: Electrochimica Acta, 2010.
- ANTOLINI, E.; SALGADO, J.R.C.; GONZALEZ, E. R. Carbon supported Pt75M25 (M = Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells. São Carlos: Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005.
- ANTOLINI, E.; SALGADO, J.R.C.; DOS SANTOS, A. M.; GONZALEZ, E. R. Carbon-Supported Pt-Ni Alloys Prepared by the Borohydride Method as Electrocatalysts for DMFCs. São Carlos: Electrochemical and Solid-State Letters, 2005.
- ANTOLINI, E.; SALGADO, J.R.C.; GONZALEZ, E. R. The methanol oxidation reaction on platinum alloys with the first row transition metals: The case of Pt–Co and –Ni alloy electrocatalysts for DMFCs: A short review. Genova: Applied Catalysis B: Environmental, 2006.
- CHELAGHMIA, M. L.; NACEF, M.; AFFOUNE, A. M. Ethanol electrooxidation on activated graphite supported platinum-nickel in alkaline medium. Guelma: Journal of Applied Electrochemistry, 2012.
- COMNINELLIS, C. H.; VERCESI, G. P. Problems in DSA® coating deposition by thermal decomposition. Lausanne: Journal of Applied Electrochemistry, 1991.
- CORREA, P. S.; DA SILVA E. L.; DA SILVA, R. F.; RADTKE, C.; MORENO, B.; CHINARRO, E.; MALFATTIA, C. F. Effect of decreasing platinum amount in Pt–Sn–Ni alloys supported on carbon as electrocatalysts for ethanol electrooxidation. Porto Alegre: International Journal of Hydrogen Energy, 2012.
- DA ROCHA, G. O.; DOS ANJOS, J. P.; DE ANDRADE, J. B. Energy trends and the water-energy binomium for Brazil. Salvador: Anais de Academia Brasileira de Ciencias, 2015.
- DA SILVA, L. A.; ALVES, V. A.; TRASATTI, S.; BOODTS, J. F. C. Surface and electrocatalytic properties of ternary oxides Ir_{0.3}Ti_(0.7-x)Pt_xO₂. Oxygen evolution from acidic solution. Uberlândia: Journal Electroanalytical Chemistry, 1997.
- DO VALLE, W. F.; JUNCO, G. G.; PROFETI, D.; OLIVI, P.; PROFETI, L. P. R. Glycerol electrocatalytic oxidation on Pt_(1-2x)Ru_xSn_xO_y/Ti electrodes prepared by the polymeric precursor method. Alegre: Chemical Physics Letters, 2015.

EL-NAGAR, G. A.; MOHAMMAD, A. M.; EL-DEAB, M. S.; EL-ANADOULI, B. E. Electrocatalysis by design: Enhanced electrooxidation of formic acid at platinum nanoparticles-nickel oxide nanoparticles binary catalysts. Cairo: *Electrochimica Acta*, 2013.

FLÓREZ-MONTAÑO, J.; CALDERÓN-CÁRDENAS, A.; LIZCANO-VALBUENA, W.; RODRÍGUEZ, J. L.; PASTOR, E. Ni@Pt nanodisks with low Pt content supported on reduced graphene oxide for methanol electrooxidation in alkaline media. La Laguna: *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016.

GASTEIGER H.A.; MARKOVIC N.; ROSS Jr. P.N.; CAIRNS E.J. Electro-oxidation of small organic molecules on well-characterized Pt/Ru alloys. Califórnia: *Electrochimica Acta*, 1994.

HASAN, M.; NEWCOMB, S. B.; RAZEED, K. M. Porous Core/Shell Ni@NiO/Pt Hybrid Nanowire Arrays as a High Efficient Electrocatalyst for Alkaline Direct Ethanol Fuel Cells. Cork: *Journal of the Electrochemical Society*, 2012.

ISHIYAMA, K.; KOSAKA, F.; SHIMADA, I.; OSHIMA, Y.; OTOMO, J. Glycerol electro-oxidation on a carbon-supported platinum catalyst at intermediate temperatures. Chiba: *Journal of Power Sources*, 2013.

IWASITA, T. Fuel cells: spectroscopic studies in the electrocatalysis of alcohol oxidation. São Carlos: *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2002.

KIM, D. B.; CHUN, H-J.; LEE, Y. K.; KWON, H-H.; LEE, H-I. Preparation of Pt/NiO-C electrocatalyst and heat-treatment effect on its electrocatalytic performance for methanol oxidation. Seoul: *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010.

KISS, A. A.; IGNAT, R. M. Enhanced methanol recovery and glycerol separation in biodiesel production – DWC makes it happen. Deventer: *Applied Energy*, 2012.

LASCH, K.; HAYN, G.; JORISSEN, L.; GARCHE, J.; BESENHARDT, O. Mixed conducting catalyst support materials for the direct methanol fuel cell. Helmholtzstr: *Journal of Power Sources*, 2002.

LEE, S.; KIM, H. J.; CHOI, S. M.; SEO, M. H.; KIM, W. B. The promotional effect of Ni on bimetallic PtNi/C catalysts for glycerol electrooxidation. Gwangju: *Applied Catalysis, A: General*, 2012.

LYALIN, B. V.; PETROSYAN V. A. Oxidation of Organic Compounds on NiOOH Electrode. Moscow: *Russian Journal of Electrochemistry*, 2010.

MORAIS, E. A. Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos. 2002. 117 f. Dissertação (Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

PECHINI, MAGGIO P. SPRAGUE ELECTRIC CO (United States). Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US n. 3330697A, 26 ago. 1963, 07 nov. 1967.

PICO, F.; IBAÑEZ, J.; CENTENO, T. A.; PECHARROMAN, C.; ROJAS, R. M.; AMARILLA, J. M.; ROJO, J. M. RuO₂·xH₂O/NiO composites as electrodes for electrochemical capacitors Effect of the RuO₂ content and the thermal treatment on the specific capacitance. Madri: *Electrochimica Acta*, 2006.

POURBAIX, M. Atlas of electrochemical Equilibrium in Aqueous solutions. 1. Ed. Oxford: Pergamom press, 1966. 71-72 p.

PROFETI, L. P. R.; PROFETI, D.; OLIVI, P. Pt–RuO₂ electrodes prepared by thermal decomposition of polymeric precursors as catalysts for direct methanol fuel cell applications. São Carlos: International Journal of Hydrogen Energy, 2009.

PROFETI, L. P. R.; SIMÕES, F. C.; OLIVI, P.; KOKOH, K. B.; COUTANCEAU, C.; LÉGER, J-M.; LAMY, C. Application of Pt + RuO₂ catalysts prepared by thermal decomposition of polymeric precursors to DMFC. Ribeirão Preto: Journal of Power Sources, 2006.

PROFETI, L.P.R. Estudo da atividade eletrocatalítica de eletrodos a base de platina, rutênio e estanho preparados pelo processo Pechini na oxidação de pequenas moléculas orgânicas. 2004. 175 f. Tese (Doutor em Ciências), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004.

PURGATO, F. L. S.; OLIVI, P.; LÉGER, J-M.; DE ANDRADE, A. R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; GONZALEZ, E. R.; LAMY, C.; KOKOH, K. B. Activity of platinum–tin catalysts prepared by the Pechini–Adams method for the electrooxidation of ethanol. Poitiers: Journal of Electroanalytical Chemistry, 2009.

QI, J.; BENIPAL, N.; LIANG, C.; LI, W. PdAg/CNT catalyzed alcohol oxidation reaction for high-performance anion exchange membrane direct alcohol fuel cell (alcohol = methanol, ethanol, ethylene glycol and glycerol). Ames: Applied Catalysis, B: Environmental, 2016.

QI, Z.; GENG, H.; WANG, X.; ZHAO, C.; JI, H.; ZHANG, C.; XU, J.; ZHANG, Z. Novel nanocrystalline PdNi alloy catalyst for methanol and ethanol electro-oxidation in alkaline media. Jinan: Journal of Power Sources, 2011.

RAMACHANDRAN, K.; SUGANYA, T.; GANDHI, N. N.; RENGANATHAN, S. Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assisted transesterification using different heterogeneous catalyst: A review. Tamil Nadu: Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013.

REZAEI, B.; SAEIDI-BOROUJENI, S.; HAVAKESHIAN, E.; ENSAFI, A. A. Highly efficient electrocatalytic oxidation of glycerol by Pt-Pd/Cu trimetallic nanostructure electrocatalyst supported on nanoporous stainless steel electrode using galvanic replacement. Isfahan: Electrochimica Acta, 2016.

RUFINO, E. C. G.; OLIVE, P. The effect of methanol on the stability of Pt/C and Pt–RuO_x/C catalysts. Ribeirão Preto: International Journal of Hydrogen Energy, 2010.

SHEN, S. Y.; ZHAO, T. S.; XU, J. B.; LI, Y. S. Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells. Hong Kong: Journal of Power Sources, 2010.

SIDDIQUI, O.; DINCER, I. A review and comparative assessment of direct ammonia fuel cells. Oshawa: Thermal Science and Engineering Progress, 2018.

SIMÕES, M.; BARATON, S.; COUTANCEAU, C. Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in alkaline fuel cells for chemicals and energy cogeneration. Poitiers: Applied Catalysis, B: Environmental, 2010.

SPINNER, N.; MUSTAIN, W. E. Effect of nickel oxide synthesis conditions on its physical properties and electrocatalytic oxidation of methanol. Storrs: Electrochimica Acta, 2011.

SUFFREDINI, H. B.; TRICOLI, V.; AVACA, L. A.; VATISTAS, N. Sol-gel method to prepare active Pt-RuO₂ coatings on carbon powder for methanol oxidation. São Carlos: Electrochemistry Communications, 2004.

WASZCZUK, P.; LU, G.-Q.; WIECKOWSKI, A.; LU, C.; RICE, C.; MASEL, R.I. UHV and electrochemical studies of CO and methanol adsorbed at platinum/ruthenium surfaces, and reference to fuel cell catalysis. Illinois: Electrochimica Acta, 2002.

XIONG, L.; YANG, X.; XU, M.; XU, Y.; WU, D. Pt-Ni alloy nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotubes for methanol oxidation in alkaline media. Kunming: Journal of Solid State Electrochemistry, 2013.

XUAN, J.; LEUNG, M. K. H.; LEUNG, D. Y. C.; NI, M. A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems. Hong Kong: Renewable Sustainable Energy Reviews, 2009.

YANG, L. X.; ALLEN, R. G.; SCOTT, K.; CHRISTENSON, P. A.; ROY, S. A study of PtRuO₂ catalysts thermally formed on titanium mesh for methanol oxidation. Newcastle Upon Tyne: Electrochimica Acta, 2005.

ZHANG, Z.; XIN, L.; SUN, K.; LI, W. Pd-Ni electrocatalysts for efficient ethanol oxidation reaction in alkaline electrolyte. Houghton: International Journal of Hydrogen Energy, 2011.